



**DemSSO**

PROGRAMA DOUTORAL EM SEGURANÇA  
E SAÚDE OCUPACIONAIS

# Estudo da exposição prolongada a níveis sub-crónicos de H<sub>2</sub>S em trabalhadores do tratamento de águas residuais domésticas

Bruno Miguel Marques de Matos

**Orientador: Prof. Manuel Augusto Gomes de Oliveira Azenha**

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto



Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto  
Rua Dr. Roberto Frias, s/n 4200-465 Porto PORTUGAL

VoIP/SIP: [feup@fe.up.pt](mailto:feup@fe.up.pt)

ISN: 3599\*654



Telephone: +351 22 508 14 00



Fax: +351 22 508 14 40



URL: <http://www.fe.up.pt>



Correio Electrónico: [feup@fe.up.pt](mailto:feup@fe.up.pt)







## AGRADECIMENTOS

Congratulo-me a abrir esta dissertação que representa o fim do meu percurso académico, e que foi sem dúvida uma das etapas mais gratificantes da minha vida, e porque o percurso não foi solitário.

Quero deixar os meus mais sinceros agradecimentos a todos aqueles que se cruzaram comigo ao longo da minha vida, pessoal e profissional e que, de uma forma direta ou indireta contribuíram para a pessoa que sou hoje.

## UM RECONHECIMENTO À FAMÍLIA

A Todos os meus familiares importa dizer que a sua existência minora os efeitos por vezes devastadores dos insucessos e multiplica a sensação de gratidão decorrente dos objetivos alcançados com sucesso.

Primeiro de tudo, gostaria de agradecer a Deus pelo Dom da Vida, aos meus Pais José Luís Coelho de Matos e Maria Deolinda da Anunciação Marques de Matos, pelo papel principal que desempenharam na minha educação, quer pela demonstração do seu amor incondicional aos filhos, peça sempre fundamental nas minhas conquistas.

Ao meu Irmão Luís de Matos, pedaço de mim, que deu cor à minha infância, fazendo dela uma infância lembrada com segurança em outro coração.

Aos meus queridos sobrinhos Joana, Miguel, Santiago, Beatriz e de coração o João, à minha querida afilhada Mariana, nunca se esqueçam o futuro do nosso mundo está nas vossas mãos, espero que os vossos sonhos iluminem e guiem sempre o vosso caminho.

Aos meus segundos pais, os meus sogros, Abílio da Rocha Nunes e Maria Luísa Coelho da Silva, por toda a ajuda dada nas horas difíceis e principalmente por estarem sempre ao meu lado prontos a fazer com que as dificuldades se dissipassem com as suas sábias palavras.

Aos meus cunhados, restante família e a todos os meus amigos de longa data manifesto um sentido e profundo reconhecimento pelo papel fundamental que sempre tiveram ao longo da minha vida, pelas sobejas demonstrações de amizade, respeito e consideração, não existem palavras suficientes para expressar o quanto sou agradecido.



## UM RECONHECIMENTO ACADÉMICO

Agradeço ao Senhor Professor Manuel Azenha, professor auxiliar de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, pela orientação séria e meticulosa, pela crítica construtiva e pela disponibilidade demonstrada em todas as fases que levaram à concretização deste trabalho, por ter acreditado em mim e na viabilidade deste tema, aceitando ser o meu orientador desde o primeiro dia em que falei com ele. Endereço-lhe uma profunda gratidão por tudo o que me fez pensar, questionar, (des)creditar, (des)construir, formar e transformar, pelo testemunho de rigor científico que sempre imprimiu e do qual tanto desejamos aproximarmo-nos.

Agradeço à Senhora Professora Catedrática Olívia Pinho, e ao Senhor Professor Associado João Batista, da Direção e da Comissão Científica do Programa Doutoral, por terem acreditado na viabilidade deste tema, e por todas as orientações dadas, tendo sempre recusado uma análise fácil e errada quando uma mais difícil e certa estava disponível, estimulando-me intelectual e emocionalmente.

À empresa Águas de Valongo, S.A., manifesto apreço pela possibilidade da realização da presente tese e por todos os meios colocados à disposição para efetuar as medições de gás sulfídrico, estendo este particular agradecimento ao Diretor Senhor Engenheiro Nuno Matos Silva, à Diretora Técnica Senhora Engenheira Alexandra Cunha e à responsável pelas ETAR-Estações de tratamento de águas residuais a Doutora Paula Moreira.

Um especial agradecimento a todos os meus colegas das Águas de Valongo, S.A e Águas de Paredes, S.A, por se terem disponibilizado em participarem nos ensaios clínicos, da presente tese.

A todos muito Obrigado. Sem vocês nada disto teria sido possível.





## DEDICATÓRIA

À minha Esposa Sónia Cristina da Silva Nunes Marques de Matos que tem sido o meu porto seguro, que (sempre e desde sempre) me têm levado a (re)descobrir o que verdadeiramente importa.

ÕNinguém escapa ao sonho de voar,

de ultrapassar os limites do espaço onde nasceu,

de ver novos lugares e novas gentes.

Mas saber ver em cada coisa, em cada pessoa,

aquele algo que a define como especial,

um objecto singular, um amigo,- é fundamental.

Navegar é preciso, reconhecer o valor das coisas e das pessoas, é mais preciso ainda.õ

Antoine de Saint-Exupéry

ÕNão há saudades mais dolorosas do que as das coisas que nunca foram."

Fernando Pessoa

ÕSempre ouvi dizer que todo o fim é também um início, e que só não o sabemos na altura. Gostava de acreditar que isso é verdade!õ

Porto, 24 de julho de 2019

Bruno Miguel Marques de Matos



## RESUMO

O Sulfureto de Hidrogénio (H<sub>2</sub>S) é um gás tóxico e mortal. Ao longo das últimas décadas foram registados vários acidentes mortais devido à exposição ao H<sub>2</sub>S. O H<sub>2</sub>S é conhecido pelo seu cheiro característico de ovos podres, tem origem de forma natural e também tem origem por algumas atividades humanas.

Em todo o mundo existem milhares de pessoas expostas ao H<sub>2</sub>S diretamente (através do seu posto de trabalho) ou indiretamente (contato pela produção natural).

A exposição accidental ao H<sub>2</sub>S pode ocorrer de várias formas nos locais de trabalho, quer como resultado de fugas de gás industrial ou devido à acumulação de H<sub>2</sub>S nos espaços de trabalho, nomeadamente nos espaços confinados.

Uma das formas de proteger os trabalhadores expostos ao H<sub>2</sub>S é a adaptação medidas de segurança que devem ser pensadas e desenvolvidas de situação a situação.

Em Portugal existe o Regulamento de Segurança Higiene e Saúde no Trabalho para a exploração dos Sistemas Público de Distribuição de Água e de Drenagem de Águas Residuais, que estabelece um conjunto de prescrições que pretendem garantir a segurança, higiene e saúde dos trabalhadores que desenvolvem atividade no setor da água e drenagem de águas residuais domésticas. O referido regulamento estabelece os valores limites de exposição ao H<sub>2</sub>S.

Os Sistemas Público de Distribuição de Água e de Drenagem de Águas Residuais têm sofrido alterações significativas ao nível dos locais de trabalho, em consequência das exigências crescentes relativamente ao tratamento das águas residuais e à segurança e saúde dos seus trabalhadores. Um dos grandes problemas na temática das águas residuais é a segurança dos trabalhadores e da população em geral, principalmente devido à produção de odores e gases e a sua inalação, nomeadamente do H<sub>2</sub>S.

No funcionamento normal das Estações de Tratamento de Águas Residuais Domésticas os seus trabalhadores no desenvolvimento das suas atividades profissionais, encontram-se expostos a diferentes agentes químicos, nomeadamente o H<sub>2</sub>S. Torna-se importante ter o conhecimento dos níveis de exposição diária e validação da eficácia dos equipamentos de proteção individual utilizados pelos trabalhadores.

Nesse sentido foi realizado os seguintes estudos: exposição profissional diária dos trabalhadores; análise do desempenho dos sensores de H<sub>2</sub>S utilizados nos equipamentos de deteção de gases e vapores; capacidade de retenção dos filtros utilizados nas máscaras de proteção e por fim a monitorização de biomarcadores de exposição ao H<sub>2</sub>S.

Para o cálculo da exposição profissional diária dos trabalhadores, foram analisados os valores registados pelos equipamentos de deteção de gases e vapores, tendo sido adotado a metodologia da

Norma Portuguesa 689:2009. O estudo foi elaborado baseando-se numa jornada de trabalho contínuo de 8 horas de trabalho. Com base nos valores apurados, pode-se concluir que os trabalhadores que prestam serviço nas ETAR, apresentam uma exposição ao H<sub>2</sub>S e verificou-se que o valor máximo das exposições profissionais de média ponderada de 8 horas, encontraram-se muito abaixo dos limites legais permitidos em Portugal.

Para a análise do desempenho dos sensores foram realizados ensaios laboratoriais aos sensores de H<sub>2</sub>S dos Detetores de Gases e Vapores, sendo adotada uma metodologia em consistia na preparação de uma atmosfera padrão de H<sub>2</sub>S, em fluxo, recorrendo a um tubo de permeação com uma taxa de libertação de H<sub>2</sub>S certificada. Os ensaios foram realizados tendo em atenção os níveis de exposição em que os trabalhadores estão expostos e os níveis de exposição permitidos pela atual legislação Portuguesa. Com base nos valores apurados, existe uma relação entre o valor esperado e o valor diferencial entre o valor registado pelo sensor e o valor esperado. Essa relação apresenta características diferentes em diferentes intervalos de concentração de H<sub>2</sub>S. Admitindo que não existiram erros metodológicos na preparação das atmosferas com concentrações controladas de H<sub>2</sub>S, conclui-se que os sensores estudados poderão indicar concentrações de H<sub>2</sub>S bastante divergentes dos valores reais.

Para a análise da capacidade de retenção os filtros, foram realizados ensaios laboratoriais aos filtros A1B1E1K1, para constatar na prática a capacidade de retenção dos mesmos quando expostos a um fluxo de H<sub>2</sub>S. Com base nos valores apurados, concluiu-se que a utilização de uma máscara com filtros A1B1E1K1, no caso em estudo, é uma boa solução para os níveis de concentração que os trabalhadores estão expostos.

Como complemento aos estudos efetuados, resolveu-se solicitar aos trabalhadores das ETAR a realização de análises de determinados parâmetros clínicos que se consideraram relevantes no contexto da exposição ao H<sub>2</sub>S, procedendo à colheita de sangue e urina de cada um dos trabalhadores. Antes da realização das colheitas foi solicitado um parecer à comissão de Ética da Universidade do Porto, tendo o mesmo sido Favorável. Todos os trabalhadores que participaram no estudo foram voluntários. Após análise dos resultados laboratoriais, podemos concluir que todos os trabalhadores apresentaram um resultado negativo aos potenciais biomarcadores de exposição ao H<sub>2</sub>S, que são a sulfemoglobina no sangue e o tiosulfato na urina. No caso em estudo, podemos ainda concluir que não existe uma diferença, nos níveis de parâmetros clínicos, entre os trabalhadores expostos e os trabalhadores não expostos ao H<sub>2</sub>S.

**Palavras-chave:** Gás Sulfídrico, H<sub>2</sub>S, doenças profissionais, exposição Sub-crónica.

## SUMMARY

Hydrogen Sulphide (H<sub>2</sub>S) is a toxic and deadly gas. Over the last few decades, several fatal accidents have been reported due to exposure to H<sub>2</sub>S. H<sub>2</sub>S is known for its characteristic smell of rotten eggs, originates naturally and also has its origin in some human activities.

Throughout the world there are thousands of people exposed to H<sub>2</sub>S directly (through their workplace) or indirectly (contact by natural production).

Accidental exposure to H<sub>2</sub>S can occur in a variety of ways at workplaces, either as a result of industrial gas leaks or due to the accumulation of H<sub>2</sub>S in work spaces, particularly in confined spaces.

One of the ways to protect workers exposed to H<sub>2</sub>S is to adapt safety measures that must be thought out and developed from situation to situation.

In Portugal there is the Health and Safety at Work Regulation for the exploitation of Public Water Distribution Systems and Wastewater Drainage, which establishes a set of prescriptions that are intended to guarantee the safety, hygiene and health of workers who work in the water sector and domestic wastewater drainage. This Regulation establishes limit values for exposure to H<sub>2</sub>S.

The Public Water Distribution and Wastewater Drainage Systems have undergone significant changes at the workplace level as a result of increasing demands on wastewater treatment and the health and safety of their workers. One of the major problems in wastewater is the safety of workers and the general population, mainly due to the production of odors and gases and their inhalation, namely H<sub>2</sub>S.

In the normal operation of the Domestic Wastewater Treatment Plants, their workers in the development of their professional activities are exposed to different chemical agents, namely H<sub>2</sub>S. It is important to be aware of daily exposure levels and validation of the effectiveness of personal protective equipment used by workers.

In this sense, the following studies were carried out: daily professional exposure of workers; analysis of the performance of H<sub>2</sub>S sensors used in gas and vapor detection equipment; capacity of retention of the filters used in protection masks and finally the monitoring of biomarkers of H<sub>2</sub>S exposure.

For the calculation of the daily professional exposure of the workers, the values recorded by the gas and vapor detection equipment were analyzed, and the methodology of the Portuguese Standard - NP EN 689: 2009 was adopted. The study was based on a continuous working day of 8 hours of work. Based on the verified values, it can be concluded that the workers who work in the ETAR

have an exposure to H<sub>2</sub>S and it was verified that the maximum value of the 8-hour weighted average occupational exposures were found to be well below the legal limits allowed in Portugal.

For the analysis of the performance of the sensors, laboratory tests were carried out on the H<sub>2</sub>S sensors of the Gas and Vapor Detectors, using a methodology consisting of the preparation of a standard atmosphere of H<sub>2</sub>S in flow, using a permeation cell with a rate of release of certified H<sub>2</sub>S. The tests were performed taking into account the levels of exposure in which workers are exposed and the levels of exposure allowed by current Portuguese legislation. Based on the calculated values, there is a relation between the expected value and the differential value between the value recorded by the sensor and the expected value. This relationship has different characteristics at different H<sub>2</sub>S concentration ranges. Assuming that there were no methodological errors in the preparation of the atmospheres with controlled concentrations of H<sub>2</sub>S, it is concluded that the sensors studied could indicate concentrations of H<sub>2</sub>S quite divergent from the real values.

For the analysis of the retention capacity of the filters, laboratory tests were performed on the A1B1E1K1 filters, to verify in practice the retention capacity of the filters when exposed to an H<sub>2</sub>S flow. Based on the calculated values, it was concluded that the use of a mask with filters A1B1E1K1, in the case under study, is a good solution for the concentration levels that the workers are exposed.

As a complement to the studies carried out, it was decided to ask the workers to the ETAR for the analysis of certain clinical parameters that were considered relevant in the context of exposure to H<sub>2</sub>S, by collecting blood and urine from each of the workers. Before the harvest, an opinion was requested to the Ethics Committee of the University of Porto, and it was favorable. All workers who participated in the study were volunteers. After analyzing the laboratory results, we can conclude that all the workers presented a negative result to the potential biomarkers of H<sub>2</sub>S exposure, which are blood sulfhemoglobin and urine thiosulfate. In the present case, we can conclude that there is no difference in the clinical parameters between exposed workers and workers not exposed to H<sub>2</sub>S.

Keywords: Hydrogen Sulphide, H<sub>2</sub>S, professional diseases, chronic exposure.

## ÍNDICE

<b>1</b>	<b>CAPÍTULO I 6 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1	TEMA DE INVESTIGAÇÃO.....	1
1.2	OBJETIVOS .....	1
1.3	ABORDAGEM GERAL DA INVESTIGAÇÃO DESENVOLVIDA .....	2
1.4	ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO .....	4
<b>2</b>	<b>CAPÍTULO II 6 EXPOSIÇÃO AO H<sub>2</sub>S EM ETAR.....</b>	<b>5</b>
2.1	SULFURETO DE HIDROGÉNIO.....	5
2.1.1	Origens e Propriedades .....	5
2.1.2	O H <sub>2</sub> S no ambiente .....	7
2.1.3	A epidemiologia histórica e atual da intoxicação por H <sub>2</sub> S .....	7
2.1.4	Efeitos Tóxicos do H <sub>2</sub> S .....	8
2.1.5	Sinais e sintomas clínicos de envenenamento .....	9
2.1.6	Exemplo de acidentes devido à exposição de H <sub>2</sub> S.....	11
2.1.7	Medidas de prevenção da exposição a H <sub>2</sub> S .....	12
2.2	VALORES LIMITE DE EXPOSIÇÃO.....	15
2.2.1	Enquadramento histórico .....	15
2.2.2	Principais diplomas legais .....	16
2.2.3	Valores limite de Exposição ao H <sub>2</sub> S .....	19
2.3	ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DOMÉSTICAS.....	25
2.3.1	Contexto Histórico.....	25
2.3.2	Tratamento das águas residuais .....	27
2.3.3	Descrição dos Sistemas de Tratamento com libertação de H <sub>2</sub> S.....	36
2.4	EMPRESA ÁGUAS DE VALONGO: .....	39
2.4.1	Evolução da Águas de Valongo ó Números chave.....	39
2.4.2	Drenagem e Tratamento de Águas Residuais.....	41
2.5	ESTADO DA ARTE NO ESTUDO DA EXPOSIÇÃO A H <sub>2</sub> S EM ETAR.....	63
<b>3</b>	<b>CAPÍTULO III 6 INVESTIGAÇÃO.....</b>	<b>67</b>
3.1	ANÁLISE DA EXPOSIÇÃO PROFISSIONAL DOS TRABALHADORES EXPOSTOS AO H <sub>2</sub> S.....	67
3.1.1	Metodologia adotada.....	67

3.1.2	Resultados da exposição diária.....	69
3.1.3	Análise dos Resultados Obtidos .....	73
3.2	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS SENSORES .....	75
3.2.1	Metodologia adotada.....	76
3.2.2	Montagem e teste do sistema de permeação em fluxo .....	79
3.2.3	Resultados dos Ensaio Laboratoriais.....	81
3.3	ANÁLISE DA CAPACIDADE DE RETENÇÃO DOS FILTROS .....	85
3.3.1	Cálculo do nível de proteção prévia dos filtros .....	86
3.3.2	Análise laboratorial dos filtros .....	89
3.3.3	Resultados dos Ensaio Laboratoriais e sua análise.....	91
3.4	ANÁLISES CLÍNICAS.....	93
3.4.1	Metodologia adotada.....	94
3.4.2	Resultados das análises clínicas .....	96
<b>4</b>	<b>CAPÍTULO IV 6 DISCUSSÃO CONSOLIDADA E CONCLUSÕES.....</b>	<b>111</b>
4.1	EXPOSIÇÃO PROFISSIONAL DOS TRABALHADORES EXPOSTOS AO H <sub>2</sub> S .....	111
4.2	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS SENSORES .....	112
4.3	ANÁLISE DA CAPACIDADE DE RETENÇÃO DOS FILTROS .....	113
4.4	ANÁLISES CLÍNICAS.....	114
4.5	CONCLUSÕES FINAIS .....	115
4.6	TRABALHOS FUTUROS.....	117
<b>5</b>	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>119</b>



## ÍNDICE DE ILUSTRAÇÃO

Ilustração 1 ó Esquema dos diversos tratamentos das Águas Residuais (adaptado de (43)).....	29
Ilustração 2 ó Variação diária do caudal da ETAR de Campo .....	31
Ilustração 3 ó Evolução de clientes do serviço de abastecimento de água (47).....	40
Ilustração 4 ó Evolução de clientes de serviço de águas residuais domésticas (47) .....	40
Ilustração 5 ó Evolução da taxa de cobertura do serviço de águas residuais (47) .....	41
Ilustração 6 ó Mapa do Sistema de saneamento do Concelho de Valongo (47).....	42
Ilustração 7 ó ETAR de Campo ó Imagem área .....	43
Ilustração 8 ó ETAR de Campo ó Órgãos de tratamento com libertação de H <sub>2</sub> S .....	45
Ilustração 9 ó ETAR de Campo ó Gradagem .....	46
Ilustração 10 ó ETAR de Campo ó Decantadores primários.....	46
Ilustração 11 ó ETAR de Campo ó Tanque de Homogeneização.....	47
Ilustração 12 ó ETAR de Campo ó Tanques de Arejamento.....	48
Ilustração 13 ó ETAR de Campo ó Decantadores Secundários.....	49
Ilustração 14 ó ETAR de Campo ó Flotador .....	50
Ilustração 15 ó ETAR de Campo ó Filtro de Banda .....	51
Ilustração 16 ó ETAR de Campo ó Desodorização Química de Ar ó Localização .....	52
Ilustração 17 ó ETAR de Campo ó Desodorização Química de Ar.....	53
Ilustração 18 ó ETAR de Ermesinde ó Imagem área .....	53
Ilustração 19 ó ETAR de Ermesinde ó Órgãos de tratamento com libertação de H <sub>2</sub> S.....	56
Ilustração 20 ó ETAR de Ermesinde ó Decantação Primária.....	58
Ilustração 21 ó ETAR de Ermesinde ó Tanque de Arejamento.....	59
Ilustração 22 ó ETAR de Ermesinde ó Desidratação de Lamas .....	60
Ilustração 23 ó ETAR de Ermesinde ó Sistema de Desodorização de Ar ó Localização.....	61
Ilustração 24 ó Resultado da Exposição Média Ponderada ó Valor máximo Mensal.....	71
Ilustração 25 ó Resultado da Exposição Média Ponderada ó Valor máximo trimestral .....	72
Ilustração 26 ó Resultado da Exposição Média Ponderada ó Valor máximo anual.....	72
Ilustração 27 ó Resultado da Exposição Média Ponderada ó Valor médio mensal .....	73
Ilustração 28 ó Central de Calibração da marca Honeywell ó BW.....	76
Ilustração 29 ó Esquema de fluxo do tubo de permeação eficaz (57).....	77
Ilustração 30 ó Tubo de permeação .....	78
Ilustração 31 ó Bomba para controlo de fluxo.....	78

Ilustração 32 ó Sistema de banho de água.....	79
Ilustração 33 ó Condensador .....	79
Ilustração 34 ó Termómetro .....	79
Ilustração 35 ó Medidor de fluxo primário.....	79
Ilustração 36 ó Sistema implementado com o Tubo de permeação .....	81
Ilustração 37 ó Valores da concentração de H <sub>2</sub> S registados pelos sensores no intervalo $\times 0$ ppm e $< 3$ ppm.....	82
Ilustração 38 ó Valores da concentração de H <sub>2</sub> S registados pelos sensores no intervalo $\times 3$ ppm e $\geq 10$ ppm.....	83
Ilustração 39 ó Valores da concentração de H <sub>2</sub> S registados pelos sensores no intervalo $> 10$ ppm .....	84
Ilustração 40 ó Meia máscara .....	85
Ilustração 41 ó Máscara completa.....	85
Ilustração 42 ó Caixa para testar filtro ó Entrada de Ar .....	90
Ilustração 43 ó Caixa para testar filtro ó Saída de Ar .....	90
Ilustração 44 ó Caixa para testar filtro ó Interior sem filtro .....	90
Ilustração 45 ó Caixa para testar filtro ó Interior com filtro.....	90
Ilustração 46 ó Montagem do ensaio laboratorial dos filtros .....	91
Ilustração 47 ó Via metabólica do sulfureto de hidrogénio (61).....	94
Ilustração 48 ó Hemoglobina ó Resultados clínicos do grupo A1 .....	99
Ilustração 49 ó Hemoglobina ó Resultados clínicos do grupo A2 .....	100
Ilustração 50 ó Hemoglobina ó Resultados clínicos do grupo B .....	100
Ilustração 51 ó Hemoglobina ó Resultados clínicos globais .....	101
Ilustração 52 ó Carboxihemoglobina ó Resultados clínicos do grupo A1 .....	103
Ilustração 53 ó Carboxihemoglobina ó Resultados clínicos do grupo A2 .....	104
Ilustração 54 ó Carboxihemoglobina ó Resultados clínicos do grupo B.....	104
Ilustração 55 ó Carboxihemoglobina ó Resultados clínicos globais.....	105
Ilustração 56 ó Metahemoglobina ó Resultados clínicos do grupo A1 .....	107
Ilustração 57 ó Metahemoglobina ó Resultados clínicos do grupo A2 .....	108
Ilustração 58 ó Metahemoglobina ó Resultados clínicos do grupo B .....	108
Ilustração 59 ó Metahemoglobina ó Resultados clínicos globais .....	109
Ilustração 60 ó Resumo entre os valores esperados e o diferencial para o valor real .....	113

Ilustração 61 ó Reavaliação da exposição profissional de média ponderada, assumindo a utilização das máscaras filtrantes.....	114
---	-----



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 ó Exemplos de algumas fontes de H <sub>2</sub> S (9) (10) (11) (12) (13) (14) (15) (16) (17) (18) .6	6
Tabela 2 ó Propriedades do Sulfureto de Hidrogénio (H <sub>2</sub> S) (4) .....	6
Tabela 3 ó Efeitos da exposição ao H <sub>2</sub> S (4) (9) (14) (27) (33) .....	9
Tabela 4 ó Alterações Legislativas da Lei n.º 102/2009, de 10 de setembro .....	18
Tabela 5 ó Valores Limite de exposição adotados pela NP 1796 (2) (40) .....	22
Tabela 6 ó Valores Limite de Exposição Profissional ó Resumo de valores em vigor .....	23
Tabela 7 ó Características físicas, químicas e biológicas das águas residuais (43) .....	33
Tabela 8 ó Compostos causadores de odores ofensivos nas águas(43).....	34
Tabela 9 ó Capacidade de Tratamento da ETAR de Campo(47).....	43
Tabela 10 ó ETAR de Campo ó Órgãos de tratamento com libertação de H <sub>2</sub> S .....	44
Tabela 11 ó ETAR de Ermesinde - Capacidade de Tratamento (47).....	54
Tabela 12 ó ETAR de Ermesinde ó Órgãos de tratamento com libertação de H <sub>2</sub> S .....	55
Tabela 13 ó Lista das tarefas principais realizadas pelos trabalhadores da ETAR nos sistemas de tratamento com libertação de H <sub>2</sub> S.....	62
Tabela 14 ó Resumo das Exposições a H <sub>2</sub> S registadas para um trabalhador do grupo expostos, no dia 24/05/2017 .....	70
Tabela 15 ó Intervalos dos valores de concentração (c) de H <sub>2</sub> S pretendidos e respetivos fluxos a aplicar, para os estudos da avaliação do desempenho dos sensores .....	80
Tabela 16 ó Características do filtro A1B1E1K1 (60).....	86
Tabela 17 ó Níveis de Proteção Nominal para Gases e Vapores (60).....	87
Tabela 18 ó Resultado dos fatores de proteção para diferentes cenários .....	88
Tabela 19 ó Designação dos grupos para a realização das análises clínicas .....	93
Tabela 20 ó Sulfemoglobina ó Valores globais obtidos pelas análises clínicas .....	96
Tabela 21 ó Tioissulfato ó Valores globais obtidos pelas análises clínicas.....	97
Tabela 22 ó Hemoglobina ó Valores globais obtidos pelas análises clínicas.....	98
Tabela 23 ó Hemoglobina ó Sumário da análise da variância ( <i>analysis of varianve</i> ó ANOVA) .....	101
Tabela 24 ó Hemoglobina ó Análise da variância ( <i>analysis of varianve</i> ó ANOVA) .....	101
Tabela 25 ó Carboxihemoglobina ó Valores globais obtidos pelas análises clínicas .....	102
Tabela 26 ó Carboxihemoglobina ó Sumário da análise da variância ( <i>analysis of varianve</i> ó ANOVA).....	105
Tabela 27 ó Carboxihemoglobina ó Análise da variância ( <i>analysis of varianve</i> ó ANOVA)...	105

Tabela 28 ó Metahemoglobina ó Valores globais obtidos pelas análises clínicas .....	106
Tabela 29 ó Metahemoglobina ó Sumário da análise da variância ( <i>analysis of varianve</i> ó ANOVA) .....	109
Tabela 30 ó Metahemoglobina óAnálise da variância ( <i>analysis of varianve</i> ó ANOVA) .....	109

## ÍNDICE DE EQUAÇÕES QUÍMICAS E MATEMÁTICAS

Equação 1 ó Redução de sulfatos por via biológica.....	35
Equação 2 ó Formação de ácido sulfídrico em meio ácido .....	35
Equação 3 ó Cálculo da Exposição MP de 8 horas (1) .....	69
Equação 4 ó Taxa de emissão de H <sub>2</sub> S do tubo de permeação.....	77
Equação 5 ó Cálculo do Nível de Proteção Necessária (60) .....	87





## GLOSSÁRIO

**Agente químico** ó Qualquer elemento químico ou composto, por si só ou misturado como ocorre no estado natural ou como produzido por qualquer atividade de trabalho, seja ou não produzido intencionalmente e seja ou não introduzido no mercado (1);

**CBO<sub>5</sub>** ó Carência Bioquímica de Oxigénio; A Carência Bioquímica de Oxigénio define-se como a quantidade de oxigénio dissolvido, habitualmente expressa com as unidades em mg/L, que é consumido durante a oxidação biológica aeróbia da matéria orgânica e/ou inorgânica, contida na amostra, após incubação a 20°C, em ambiente escuro.

**Digestão aeróbica** ó é o processo de decomposição orgânica onde as bactérias aeróbicas, que apenas sobrevivem na presença de oxigénio, conseguem rapidamente decompor os resíduos orgânicos, tendo como produtos o gás carbónico CO<sub>2</sub> e água. Este processo ocorre com alguma celeridade e produz calor;

**Digestão anaeróbia** ó é um conjunto de processos em que os microrganismos degradam a matéria orgânica biodegradável na ausência de gás oxigénio;

**Entidade gestora** ó entidade responsável pela exploração e funcionamento, e eventualmente também pela conceção, construção e manutenção dos sistemas ou parte deles;

**Equivalente de População (e.p.) ou um Habitante Equivalente (hab.eq)** ó representa a quantidade de poluição orgânica de um efluente líquido que é gerada por uma pessoa, a qual corresponde a uma carga orgânica biodegradável com uma carência bioquímica de oxigénio ao fim de 5 dias (CBO<sub>5</sub>), de 60 g de oxigénio por dia. Este indicador permite converter a carga orgânica de determinado efluente (bruto ou tratado), expressa em gramas de CBO<sub>5</sub>/dia, em habitantes equivalentes e assim inferir sobre a quantidade de habitantes que determinado efluente representa em termos de carga orgânica, sabendo que 1 hab.eq = 60g CBO<sub>5</sub>/dia;

**Eutrofização** ó é o crescimento excessivo de plantas aquáticas (algas), para níveis que afete a utilização normal e desejável da água;

**Exposição** ó A presença de uma agente químico no ar na zona de respiração de um trabalhador. Expressa-se em termos da concentração do agente, em resultado da exposição e referida ao mesmo período usado para o valor limite (1);

**IP55** - Níveis de classes de proteção ou grau de proteção, são padrões internacionais definidos pela norma IEC 60529 para classificar e avaliar o grau de proteção de produtos eletrónicos. IP55 - Proteção contra poeira + Protegido contra jatos de água;

**Leitos percoladores** ó são leitos de material altamente permeável, aos quais se aderem os microrganismos e através dos quais o líquido a ser tratado é percolado;

**Local de trabalho** ó Área ou áreas na(s) qual(is) as atividades de trabalho são desenvolvidas (1);

**Padrão de trabalho** ó Sequência de atividades realizadas pelo trabalhador durante o período de tempo considerado (1);

**Poluentes prioritários** ó Compostos orgânicos e inorgânicos que se sabe ou se suspeita serem carcinogénicos, mutagénicos, teratogénicos ou de toxicidade aguda;

**Rede separativa de drenagem de águas residuais** é constituída por dois coletores distintos, um destinado às águas residuais domésticas e/ou industriais e outro à drenagem de águas pluviais ou similares;

**Septicidade** é decomposição da matéria orgânica na ausência de oxigénio, acompanhando pela formação de gases tóxicos, com potencial corrosão de materiais do sistema de drenagem;

**SS<sub>sed</sub>** é **facilmente sedimentáveis** é concentração em massa ou fração do volume de sólidos em suspensão que sedimentam em determinado período de tempo, geralmente 60 minutos;

**SST** é Massa total de partículas sólidas em suspensão (de dimensão superior a 0,45 µm) orgânicas (voláteis) e inorgânicas (fixos);

**US Occupational Safety and Health Administration** é Administração de Segurança e Saúde Ocupacional dos EUA;

**Valor limite de exposição ó curta duração (VLE ó CD)** é Concentração à qual se considera que praticamente todos os trabalhadores possam estar repetidamente expostos por curtos períodos de tempo, desde que o valor de VLE-MP não seja excedido (2);

**Valor limite de exposição ó média ponderada (VLE ó MP)** é Concentração média ponderada para um dia de trabalho de 8 horas e uma semana de 40 horas, à qual se considera que praticamente todos os trabalhadores possam estar expostos, dia após dia, sem efeitos adversos para a saúde (2);

**Valor Limite de Exposição (VLE)** é Concentrações de agentes químicos à qual se considera que praticamente todos os trabalhadores possam estar expostos, dia após dia, sem efeitos adversos para a saúde (2).

# 1 CAPÍTULO I 6 INTRODUÇÃO

## 1.1 TEMA DE INVESTIGAÇÃO

A água é indispensável à vida das comunidades humanas, que sempre procuraram instalar-se nas proximidades desse precioso recurso. Por esse motivo, nos dias de hoje, num país desenvolvido, não é concebível viver sem o encaminhamento e respetivo tratamento das águas residuais. Mas nem sempre foi assim. Desde a Idade Média que a drenagem de águas residuais é uma preocupação, surgindo inicialmente por uma questão de saúde pública. O objetivo passava por afastar as águas contaminadas da sua origem para controlo de inundações e depois para proteção dos habitantes. Ao longo dos anos as preocupações foram-se alterando. Tendo posteriormente evoluído para a questão do tratamento das águas residuais, passando a drenagem para um plano não tão relevante. No entanto, as exigências ambientais têm vindo a evoluir, pelo que foi necessário repensar a abordagem(3). Apesar de se terem efetuado avanços significativos no tratamento das águas residuais, enfrenta-se agora uma série de novos desafios que ameaçam não só o progresso, mas também a segurança hídrica nos próximos tempos. Um dos grandes desafios na temática do tratamento das águas residuais é a segurança dos seus trabalhadores e da população em geral.

A importância do tema da segurança despertou cuidados e preocupações, por parte das entidades responsáveis pela drenagem e tratamento das águas residuais, devido a ter fortes impactos na vida humana e na população em geral. A Higiene e Segurança no Trabalho, no setor das águas residuais merecem particular atenção, devido aos produtos químicos utilizados e principalmente às atmosferas perigosas que são criadas em diversos locais de trabalho. O Regulamento de Segurança, Higiene e Saúde no Trabalho na Exploração dos Sistemas Públicos de Distribuição de Água e de Drenagem de Águas Residuais, define a existência de vários fatores de risco na atividade desenvolvida pelos trabalhadores. Um dos fatores de risco é a existência de gases ou vapores perigosos, através das atmosferas dos sistemas de águas residuais podendo apresentar gases suscetíveis de constituir riscos de intoxicação, asfixia, incêndio ou exploração, nomeadamente o Sulfureto de Hidrogénio (H<sub>2</sub>S). O referido Regulamento define as concentrações limite deste gás a partir das quais a segurança e a saúde dos trabalhadores se consideram postas em risco.

## 1.2 OBJETIVOS

Ao longo dos últimos anos as Estações de Tratamento de Águas Residuais Domésticas (ETAR), têm sofrido alterações significativas ao nível dos locais de trabalho, em consequência das evoluções tecnológicas. Atendendo à multiplicidade de tarefas e de fatores de risco no funcionamento normal das ETAR, os seus trabalhadores, no desenvolvimento das suas atividades

profissionais, encontram-se expostos a diferentes agentes químicos, nomeadamente o H<sub>2</sub>S. Torna-se crucial ter o conhecimento dos níveis de exposição diária e validação da eficácia dos equipamentos de proteção individual utilizados pelos trabalhadores.

Neste sentido, o presente estudo pretende contribuir para um melhor conhecimento das condições de segurança dos trabalhadores de duas ETAR expostos a H<sub>2</sub>S.

De forma a sistematizar e garantir a concretização do presente objetivo foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Estudo sobre a exposição profissional diária dos trabalhadores;
- Análise do desempenho dos sensores de H<sub>2</sub>S utilizados nos equipamentos de deteção de gases e vapores;
- Estudo sobre a capacidade de retenção dos filtros utilizados nas máscaras de proteção;
- Estudo sobre a monitorização de biomarcadores de exposição ao H<sub>2</sub>S;

### **1.3 ABORDAGEM GERAL DA INVESTIGAÇÃO DESENVOLVIDA**

O presente trabalho de investigação, iniciou-se com uma pesquisa bibliográfica sobre a exposição ao H<sub>2</sub>S. A referida pesquisa foi realizada de uma forma contínua e integrada, no sentido de apresentar de forma sistemática o conhecimento existente sobre a matéria e a sua relação com as temáticas a desenvolver.

Durante a pesquisa foram utilizados diversas palavras-chaves em diferentes combinações, nomeadamente: H<sub>2</sub>S; safety equipment; residual water; indoor air quality; worker safety; toxicity; mask e wastewater treatment plant. Foram identificados aproximadamente 3.100 artigos aparentemente relacionados com o tema em estudo. Durante a pesquisa, foram utilizados critérios de exclusão, como por exemplo: artigos duplicados, artigos não redigidos em Português e Inglês; artigos em que o nome do autor, data e / ou título estavam ausentes; artigos em que o título não se enquadrava no tema; artigos em que o resumo não se enquadrava no tema. No entanto, após aplicação dos critérios de exclusão selecionou-se apenas 3% deles.

O trabalho de investigação propriamente dito foi estruturado em quatro fases principais compreendendo no total as seguintes tarefas:

- Analisar a exposição profissional dos trabalhadores expostos ao H<sub>2</sub>S, compreendendo as seguintes tarefas:

- Divisão em dois grupos dos trabalhadores que prestam serviço na ETAR (o grupo de trabalhadores expostos e o grupo de trabalhadores pontualmente expostos);
  - Identificação das tarefas realizadas pelos dois grupos;
  - Recolha dos valores registados pelos equipamentos de deteção de gases e vapores desde o dia 01/01/2016 até ao dia 28/02/2018;
  - Tratamento dos dados recolhidos;
  - Cálculo da concentração da exposição profissional diária, adotando a metodologia da Norma Portuguesa ó NP EN 689:2008, baseando-se numa jornada de trabalho contínuo de 8 horas de trabalho;
- Analisar o desempenho dos sensores dos equipamentos para a deteção de gases e vapores
    - Preparação da atmosfera padrão de H<sub>2</sub>S;
    - Idealização e montagem do sistema para a realização das medições em laboratório;
    - Seleção dos equipamentos utilizados;
    - Análise dos resultados dos ensaios laboratoriais;
  - Analisar a capacidade de retenção dos filtros atualmente utilizados, compreendendo as seguintes tarefas:
    - Definição das características dos filtros;
    - Cálculo do nível de proteção prévio dos filtros;
    - Análise laboratorial dos filtros;
    - Análise dos resultados dos ensaios laboratoriais realizados;
  - Estudar a monitorização de biomarcadores de exposição ao H<sub>2</sub>S, compreendendo as seguintes tarefas:
    - Pedido de parecer à Comissão de Ética da Universidade do Porto, para a realização de colheitas de sangue e urina aos trabalhadores da ETAR;
    - Definição de potenciais biomarcadores de exposição ao H<sub>2</sub>S;
    - Realização das colheitas de urina e sangue para a realização das análises pretendidas;
    - Análise dos resultados das análises clínicas, utilizando análise de variância (ANOVA);

## 1.4 ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO

A presente tese encontra-se organizada da seguinte forma:

No Capítulo I (Introdução) é efetuada uma contextualização do trabalho de investigação, são apresentados os objetivos gerais e específicos, a abordagem geral da investigação produzida e finalmente a estrutura e organização da tese.

No Capítulo II (Exposição ao H<sub>2</sub>S em ETAR) apresenta-se as características do Sulfureto de Hidrogénio, nomeadamente as suas origens e propriedades, os seus efeitos tóxicos, alguns exemplos de acidentes devido à exposição de H<sub>2</sub>S e as respetivas medidas de prevenção. Em seguida apresenta-se os valores limites de exposição ao H<sub>2</sub>S, o seu aparecimento e tratamento nas Estações de Tratamento de Águas Residuais Domésticas. Ainda no presente capítulo efetua-se apresentação da empresa e a caracterização dos locais (ETAR), onde foram realizados os estudos da presente tese. E por fim, no presente capítulo, apresenta-se o estado da arte sobre o H<sub>2</sub>S, ou seja, são apresentados os trabalhos de investigação já desenvolvidos sobre a presente temática.

No seguimento da estrutura da presente tese, apresenta-se o Capítulo III (Investigação). É o capítulo onde se realiza a descrição dos estudos realizados na presente tese, nomeadamente, apresentação das metodologias adotadas e uma análise dos resultados obtidos. Os estudos realizados basearam-se na análise da exposição profissional dos trabalhadores expostos ao H<sub>2</sub>S; da avaliação do desempenho dos sensores utilizados nos atuais equipamentos de medição de H<sub>2</sub>S; da análise da capacidade de retenção dos filtros que são atualmente utilizados pelos trabalhadores e por fim, uma análise clínica dos potenciais biomarcadores de exposição ao H<sub>2</sub>S dos trabalhadores expostos nas ETAR.

Por fim, temos o Capítulo IV (Discussão consolidada e conclusões), onde se expõem as principais conclusões obtidas na presente tese, as limitações deparadas no desenvolvimento do presente trabalho e as recomendações para futuros trabalhos.

## 2 CAPÍTULO II 6 EXPOSIÇÃO AO H<sub>2</sub>S EM ETARSULFURETO DE HIDROGÉNIO

O Sulfureto de Hidrogénio (H<sub>2</sub>S), é um gás tóxico e mortal. Ao longo das últimas décadas, foram registados vários acidentes mortais devido à exposição a H<sub>2</sub>S.

O H<sub>2</sub>S é conhecido pelo seu cheiro característico de ovos podres.

Todas as pessoas estão expostas ao H<sub>2</sub>S, diretamente (através do seu local de trabalho) ou indiretamente (contacto com a produção natural).

Existe uma preocupação particular com as exposições imediatas a grandes concentrações, mas essa preocupação não é extensiva às exposições a pequenas concentrações ao longo do tempo. Sabemos como o H<sub>2</sub>S é produzido, mas ainda não sabemos todos os efeitos da sua exposição a médio/longo prazo (4).

O H<sub>2</sub>S ocorre naturalmente e também é produzido por algumas atividades humanas. Quando a exposição ao H<sub>2</sub>S é muito elevada poderá causar a morte. Quando a exposição é prolongada e de baixas concentrações, poderá causar irritação ocular, dor de cabeça e fadiga.

### 2.1.1 Origens e Propriedades

O H<sub>2</sub>S é um gás incolor, apresenta um odor de ovos podres, é inflamável e venenoso em altas concentrações. A exposição aguda a 500 ppm pode levar morte (5).

Aproximadamente 90% do H<sub>2</sub>S na atmosfera tem origem em fontes naturais através de processos geológicos baseados em diversos mecanismos físico-químicos ou microbiológicos. Por exemplo é emitido a partir da água residual, do petróleo bruto, água estagnada ou poluída, estrume, poços de carvão com baixo teor de oxigénio. Uma pequena quantidade de H<sub>2</sub>S também é emitida a partir de vulcões e formações geológicas semelhantes (6).

O H<sub>2</sub>S é um gás comercializado principalmente para o uso na fabricação de desinfetante agrícola, na produção de óxido de deutério, como aditivo em lubrificantes (6) e como regulador em reatores nucleares (7). A grande maioria do H<sub>2</sub>S é produzido e usado de forma controlada e com transporte em recipientes fechados. Desde o ano de 1991, a produção comercial interna total nos Estados Unidos ultrapassou 1,1 x 10<sup>6</sup> ton / ano (8).

Apresentam-se, na Tabela 1, alguns exemplos de fontes de produção H<sub>2</sub>S.

Tabela 1 ó Exemplos de algumas fontes de H<sub>2</sub>S (9) (10) (11) (12) (13) (14) (15) (16) (17) (18)

Fontes de H <sub>2</sub> S	
Gás Natural	Fábricas petroquímicas
Petróleo Bruto	Poços de petróleo e gás
Gestão de resíduos	Adubo
Fabricação de papel	Águas Residuais
Fontes termais	Gases vulcânicos
Óxido de deutério	Processo de Tratamento de peles de animais
Fundições de ferro	Processamento de comida

Apresenta-se, na Tabela 2, um resumo das propriedades físico-químicas do H<sub>2</sub>S.

Tabela 2 ó Propriedades do Sulfureto de Hidrogénio (H<sub>2</sub>S) (4)

Nome IUPAC	Sulfureto de Hidrogénio
Nome Comum	Gás Sulfídrico
Número CAS	7783-06-4
Fórmula molecular	H <sub>2</sub> S
Peso molecular	34,09
Odor:	Ovos podres
Limiar de Odor:	0,008 ó 0,13 ppm
Ponto de ebulição a 101,3 KPa:	-60,7°C
Densidade de vapor no Ar (ar = 1) (Gravidade específica)	1,19
Pressão de vapor a 25°C:	2026 KPa
Limites de Explosividade (vol/vol):	Limite Inferior: 4,3%
	Limite Superior: 45,5%
Fatores de Conversão a 25° C:	1 mg/m <sup>3</sup> = 0,717 ppm,
	1 ppm = 1,394 mg/m <sup>3</sup>
Ignição automática	260°C
Limite inferior de inflamabilidade	430 ppm



### 2.1.2 O H<sub>2</sub>S no ambiente

Como o H<sub>2</sub>S existe como um gás à pressão atmosférica, é provável que ocorra com uma libertação ambiental. As concentrações médias de H<sub>2</sub>S no ar a partir de fontes naturais têm um valor estimado de 0,11 ó 0,33 ppb (0,15 ó 0,46 µg/m<sup>3</sup>) (19).

Os níveis de H<sub>2</sub>S no ar medidos numa estação de tratamento de resíduos na Austrália variaram entre 1 e 2 ppm (20). A agência federal dos Estados Unidos localizada em Atlanta, Georgia (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), relata que as concentrações atmosféricas de H<sub>2</sub>S libertadas no ambiente, podem variar de 0,01 a 50 ppb, dependendo da proximidade do local de amostragem, pântanos, solos anaeróbios e outras fontes de H<sub>2</sub>S(6). O H<sub>2</sub>S também é solúvel em água e pode viajar facilmente em águas subterrâneas e superficiais. Diversas espécies de microrganismos marinhos, aquáticos e do solo oxidam o H<sub>2</sub>S ao enxofre elementar, e a sua meia-vida nesses ambientes varia tipicamente de uma a várias horas (19)(21).

O H<sub>2</sub>S no ar é oxidado a uma taxa relativamente lenta pelo oxigénio molecular, mas a uma taxa muito mais rápida pelos radicais hidroxilo, formando o radical sulfidrilo e, em última instância, o dióxido de enxofre ou anião sulfato(6).

Estes compostos são eventualmente removidos da atmosfera através da absorção por plantas e solos ou através de precipitação. O seu tempo de permanência na atmosfera é geralmente menor que 1 dia (6), mas pode chegar a 42 dias no inverno (19).

O H<sub>2</sub>S faz parte do ambiente natural e a população em geral terá alguma exposição ao mesmo. A população que vive perto das suas fontes naturais estão expostas a mais H<sub>2</sub>S que a população em geral. No entanto, é improvável que os seus níveis de exposição sejam próximos da exposição dos trabalhadores nos seus locais de trabalho (6).

### 2.1.3 A epidemiologia histórica e atual da intoxicação por H<sub>2</sub>S

O H<sub>2</sub>S é potencialmente a substância mais tóxica com a qual o homem trabalha e sabe. Apesar disso, há relativamente pouca preocupação com o seu controle(22).

A toxicidade do H<sub>2</sub>S é conhecida há várias centenas de anos. Os efeitos ocupacionais do envenenamento por H<sub>2</sub>S entre os trabalhadores que têm contacto com águas residuais foram discutidos pela primeira vez pelo médico italiano Bernardo Ramazzini no seu tratado *De morbis artiſcum* em 1700, traduzido para o inglês em 1705(11).

A toxicidade do H<sub>2</sub>S tornou-se uma preocupação de saúde pública em 1777, após várias mortes que terão sido atribuídas ao sistema de esgoto parisiense. Através de estudos com animais na primeira

década do século XIX, Dupuytren identificou o  $H_2S$  como a substância na origem das mortes devidas aos esgotos de Paris. Apesar de duas comissões separadas nomeadas para investigar as condições dos sistemas de esgoto de Paris em 1785 e 1829, as condições deploráveis persistiram e resultaram em mortes reportadas em 1836 (11) (10). Victor Hugo descreveu estas condições tóxicas em *Les Misérables* em 1862: *Slow asphyxia by uncleanness, a sarcophagus where asphyxia opens its claws in the filth and clutches you by the throat; fetidness mingled with the death-rattle, mud instead of the sand, sulphuretted hydrogen in lieu of the hurricane, ordure instead of the ocean* (23).

Nos Estados Unidos, as descrições da intoxicação por  $H_2S$  indicam que estas começaram de forma semelhante às epidemias de esgoto francês. Os primeiros relatos de casos americanos de envenenamento por  $H_2S$  ocorreram em Kentucky em 1851, devido ao acumular de gás (11).

Exposições ocupacionais de  $H_2S$  foram relatadas pelo Departamento do Interior das Minas dos EUA. Relatos descreveram 58 casos de asfixia e 99 casos de irritação em 1925, que foram sustentados durante o processo de refinação do petróleo bruto com alto teor de enxofre (10). Em 1929, Aves observou os efeitos do envenenamento por  $H_2S$  nos campos de petróleo do Texas e estimou que ocorreram 15-30 mortes num período de 2 anos(10).

De acordo com os registros da Occupational Safety and Health Administration dos Estados Unidos, ocorreram 80 mortes em 57 incidentes envolvendo o  $H_2S$  entre 1984 a 1994. Dezanove dessas mortes ocorreram entre aqueles que tentavam resgatar vítimas(24). De acordo com os registros da mesma fonte, ocorreram 90 mortes entre 2003 a 2015, como resultado da exposição ao  $H_2S$  (25).

#### **2.1.4 Efeitos Tóxicos do $H_2S$**

O  $H_2S$  é uma toxina celular primária. O  $H_2S$  interage com a citocromo oxidase, interrompendo o metabolismo mitocondrial e, em última instância, levando a disfunção neurológica e respiratória central (26).

Existem três caminhos para o metabolismo do  $H_2S$ . A via primária é a oxidação do Sulfureto de Hidrogénio em sulfureto, seguida de evacuação renal. A segunda provável via citotóxica envolve a interação com várias metaloproteínas, por redução de fontes dissulfúricas dessas proteínas, provavelmente através da formação de espécies reativas de oxigénio e enxofre. Finalmente, existe uma via de metilação que está envolvida na produção, bem como no metabolismo do  $H_2S$ . Dependendo do cenário clínico, um ciclo de produção endógena, bem como desintoxicação do Sulfureto de Hidrogénio exógeno, alinha-se num equilíbrio delicado para produzir sintomas fisiológicos ou patológicos (9) (11) (14)(15)(27).

Os níveis de tiosulfato existentes no sangue e na urina são muito usados para confirmar a exposição ao H<sub>2</sub>S (28). Os níveis normais de referência de tiosulfato urinário são de 0,8 µg / ml (27)(29)(30)(31), defendendo atualmente, alguns autores, a sua redução para 0,03 µg / ml (28)(32). Também se encontraram níveis de sulfureto elevados no sangue após exposições letais a H<sub>2</sub>S, que variaram de 1,7 a 3,75 µg / ml(26).

### 2.1.5 Sinais e sintomas clínicos de envenenamento

O quadro clínico de exposição ao H<sub>2</sub>S é determinado pela via, duração e a concentração de exposição. A principal via é a inalação (10)(11)(23).

Em 1979, foi criado nos Estados Unidos, um Subcomité sobre o H<sub>2</sub>S, que tinha o objetivo de procurar a classificação das definições temporais da exposição clínica ao H<sub>2</sub>S (11):

- Aguda refere-se a uma única exposição maciça, geralmente, a níveis superiores a 1000 ppm;
- Sub-aguda refere-se a exposições causadas por níveis moderados de H<sub>2</sub>S, na ordem de 100-1000 ppm de forma contínua;
- Crônicas referem-se a Exposições intermitentes a baixa concentrações, na ordem de 50-100 ppm;
- Sub-Crônica refere-se a Exposições intermitentes a baixa concentrações, inferior a 10 ppm.

Apresenta-se na Tabela 3, um resumo dos efeitos da exposição ao H<sub>2</sub>S, de acordo com os seus níveis de concentração.

Tabela 3 Efeitos da exposição ao H<sub>2</sub>S (4) (9) (14) (27) (33)

Concentração (ppm)	Efeitos Clínicos	Referência
0,008 a 0,13	Odor detetável	(4) (9)
0,13	Limiar de cheiro Odor ofensivo	(4) (9)
0,15	Odor ofensivo	(14)(27)(33)
2	Efeitos não significativos em indivíduos asmáticos (exposição durante 30 min)	(4)
3 a 5	Odor ofensivo	(4)

Tabela 3 (Continuação) ó Efeitos da exposição ao H<sub>2</sub>S (4) (9) (14) (27) (33)

Concentração (ppm)	Efeitos Clínicos	Referência
5	Aumento dos níveis de lactato muscular durante o exercício (exposição > 16 min) e aumento da ingestão de oxigénio	(4)
10	Olhos doloridos; A exposição por 15 minutos não alterou significativamente a função pulmonar; Redução da absorção de oxigénio durante o exercício (exposição duas vezes por 30 minutos)	(4) (14) (27) (33)
20 ó 30	Odor forte e intenso	(14) (27) (33)
50	Irritação conjuntival	(14) (27) (33)
100	Fadiga olfatória	(14) (27) (33)
>100	Nenhum cheiro devido à fadiga olfatória	(4)
250	Exposição prolongada pode causar morte	(14) (27) (33)
300 ó 500	Edema pulmonar, ameaça imediata à vida	(14) (27) (33)
500	Tonturas, parada respiratória iminente	(14) (27) (33)
500 ó 1000	Estimulação de corpos carotídeos	(4)
1000	Inconsciente imediatamente, morte iminente	(14) (27) (33)
1000 ó 2000	Paralisia do centro respiratório e paradas respiratórias	(4)

O edema pulmonar nem sempre está associado à morte por paragem respiratória, por exposição ao H<sub>2</sub>S, uma vez que exposições muito altas (1000 ppm) induzem inconsciência imediata, apneia e convulsões (34). Se as vítimas forem prontamente evacuadas, a recuperação pode ser rápida. Em exposições mais baixas, porém fatais, ocorre o desenvolvimento de sinais pulmonares e outros sinais sistémicos de intoxicação por H<sub>2</sub>S (35).

Os sintomas da exposição por inalação aguda de H<sub>2</sub>S, nas concentrações de 100-500 ppm incluem irritação ocular e respiratórios, bem como náuseas, dores de cabeça, perda de equilíbrio, perda de memória, paralisia olfatória, perda de consciência, tremores e convulsões (6).

Os trabalhadores expostos a concentrações de H<sub>2</sub>S de 3,6 ppm ou menos não apresentaram queixas relacionadas com o H<sub>2</sub>S, quando comparados com o grupo de trabalhadores não expostos. Os trabalhadores expostos a concentrações mais altas, em média, de 6,4 ppm, apresentaram

significativamente mais reclamações relacionadas ao H<sub>2</sub>S. As queixas mais frequentes incidiram sobre o olho, e foram de dor, ardor, irritação e visão nebulosa. (36).

Outros estudos revelam que a exposição a baixas concentrações de H<sub>2</sub>S pode causar irritação nos olhos, nariz ou garganta e pode ainda causar dores de cabeça, má memória, cansaço e problemas de equilíbrio. Pode também causar dificuldades em respirar quando as pessoas são asmáticas (6).

### **2.1.6 Exemplo de acidentes devido à exposição de H<sub>2</sub>S**

Conforme transmitido anteriormente, a exposição acidental a H<sub>2</sub>S pode ocorrer de várias formas nos locais de trabalho, quer como resultado de fugas de gás industrial ou devido à acumulação de H<sub>2</sub>S nos espaços de trabalho, nomeadamente nos Espaços Confinados.

Em Portugal, não existem registos sobre a evolução do número de incidentes envolvendo a exposição ao H<sub>2</sub>S, mas nos países onde existem esses registos, o número de incidentes envolvendo o H<sub>2</sub>S tem aumentando (22), apesar do aumento das medidas de segurança.

De acordo com os registos da US Occupational Safety and Health Administration, no período de 1984 a 1994, foram registados 57 incidentes envolvendo a exposição ao H<sub>2</sub>S, que resultaram em 80 mortes. Dezanove dessas mortes ocorreram nas pessoas que tentavam resgatar as vítimas (24). Muitas das fatalidades com o H<sub>2</sub>S, ocorreram em Espaços Confinados (Condutas de Águas Residuais, locais de processamento de animais, tanques de adubos), devido a insuficiência respiratória (36).

Apresenta-se em seguida um relato de um acidente típico e infeliz envolvendo uma vala de armazenamento de produtos líquidos(6).Um agricultor drenou o saneamento a uma profundidade de 45 cm e entrou na vala para recuperar uma tampa que havia sido chutada por uma vaca. O agricultor foi vencido em poucos minutos, assim como os três homens que tentaram resgatá-lo. Três dos homens ficaram inconscientes e morreram antes de chegar ao hospital. A autópsia revelou aspiração pulmonar maciça por líquido em dois indivíduos e edema pulmonar fulminante sem aspiração de saneamento no terceiro. O aumento dos níveis de sulfureto no sangue indicou significativa exposição ao H<sub>2</sub>S. O curso clínico do paciente sobrevivente foi complicado por instabilidade hemodinâmica, síndrome do desconforto respiratório e infeção pulmonar. Amostras de ar recolhidas uma semana após o acidente detetaram 76 ppm de H<sub>2</sub>S, no entanto, as concentrações de ar no poço eram provavelmente maiores no momento da exposição devido à temperatura e concentração de saneamento(6).

Em 24 de novembro de 1950, uma fábrica de produção de petróleo em Poza Rica, no México, libertou grandes quantidades de H<sub>2</sub>S no ar. A libertação resultou na hospitalização de 320 pessoas e na morte de 22 (10)(11).

Em Xangai, China, 60 000 pessoas foram evacuadas devido à libertação de  $H_2S$  num acidente de perfuração de gás, em 23 de dezembro de 2003(23).

Trinta e sete trabalhadores (com idades entre 24 e 50 anos) foram acidentalmente expostos a uma concentração indeterminada de  $H_2S$  durante a perfuração de um poço para estabelecer as bases para uma estação elevatória de Águas Residuais (27). Os sintomas incluíram dor de cabeça, tontura, falta de ar, tosse, desconforto no peito, irritação na garganta e nos olhos, náuseas e vômitos. A maioria dos trabalhadores recuperaram, no entanto, um trabalhador morreu e outro permaneceu em coma por 5 dias (27) (37).

### **2.1.7 Medidas de prevenção da exposição a $H_2S$**

Para proteger os trabalhadores que se encontram expostos ao  $H_2S$ , é importante a adoção de algumas medidas de segurança. As referidas medidas deverão ser pensadas e desenvolvidas situação a situação. De facto, os locais de trabalho divergem muito uns dos outros.

Em seguida apresentam-se algumas regras, básicas, que devem ser observadas quando é presumível que algum trabalhador desenvolva a sua atividade em locais de exposição ao  $H_2S$ :

- Avaliar a exposição para saber se o  $H_2S$  está presente e em que níveis;
- Eliminar a fonte de  $H_2S$ , sempre que possível;
- Se a fonte não puder ser eliminada, controlar as exposições por:
  - Uso de medidas de engenharia para diminuir o nível de risco;
  - Desenvolvimento controlos administrativos e práticas seguras para reduzir a exposição a níveis seguros (por exemplo, instruções de trabalho, formação);
  - Caso as medidas anteriores não sejam eficazes, os trabalhadores deverão usar equipamentos de proteção individual.

É importante que as empresas identifiquem antecipadamente os processos e locais de trabalho, onde existe produção e/ou libertação de  $H_2S$ . Isso inclui identificar as fontes conhecidas de  $H_2S$  e avaliar os possíveis riscos de incêndio, explosão e para a saúde. Após a identificação dos referidos locais, deverá ser realizada uma monitorização do ar, de forma, a caracterizar a exposição existente a  $H_2S$ . Essa monitorização deverá ser realizada por uma pessoa qualificada, e usando um equipamento que detete o  $H_2S$  e contemple proteção para ambientes potencialmente explosivos.

Nos locais fechados, onde possa existir exposição a  $H_2S$ , sempre que possível, deverá existir um sistema de extração (desodorização) e um sistema de ventilação. Os referidos sistemas permitem reduzir os níveis de  $H_2S$ , existentes na atmosfera interior. Deverá ser garantido que os referidos sistemas, não produzem faíscas, que sejam resistentes a explosões, que sejam resistentes a corrosão

e que sejam sistemas separados de outros sistemas de ventilação. No entanto, mesmo com estas ou outras medidas postas em prática, a eventual ocorrência de um pico de concentração perigosa deve ser considerada como possível num espaço confinado. Por esse motivo, é essencial que durante a permanência de um trabalhador este esteja sempre munido de um sensor de H<sub>2</sub>S e outros gases, com alarme de atmosfera perigosa. Como, geralmente, as medidas de engenharia não permitam a eliminação completa do H<sub>2</sub>S, as entidades empregadoras deverão fornecer aos seus trabalhadores, para serem utilizados sempre que entrem em locais com exposição ao H<sub>2</sub>S, equipamentos de proteção individual, nomeadamente, máscaras de proteção com os filtros indicados e equipamentos de proteção ocular.

É importante que os trabalhadores não confiem no seu olfato, para indicar a presença contínua do H<sub>2</sub>S, ou para alertar sobre os níveis nocivos existentes. Eles podem sentir o odor de ovos podres resultantes da exposição de H<sub>2</sub>S em baixas concentrações, mas depois de algum tempo, eles perdem a capacidade de cheirar o gás, mesmo que ele ainda esteja presente (fadiga olfatória). A perda de olfato pode ocorrer muito rapidamente em altas concentrações e a capacidade de cheirar o gás pode ser perdido instantaneamente (paralisia olfatória).

É igualmente importante que os trabalhadores expostos aos H<sub>2</sub>S, tenham formação contínua sobre os perigos existentes e sobre as medidas de segurança que devem ser adotadas. As referidas formações deverão ter, no mínimo, os seguintes tópicos:

- Característica, fontes e perigos para a saúde do H<sub>2</sub>S;
- Métodos de deteção e os respetivos limites de exposição aplicáveis;
- Práticas e procedimento no local de trabalho para a proteção contra a exposição ao H<sub>2</sub>S;
- Planos de emergência, locais dos equipamentos de segurança, técnicas de resgate e primeiros socorros;
- Procedimento de segurança para trabalhos em Espaços Confinados;
- Estabelecer procedimentos de resgate seguros de trabalhadores que tenham sido expostos ao H<sub>2</sub>S.

Em caso de acidente, em locais com exposição ao H<sub>2</sub>S, é importante que os primeiros socorristas a chegar ao local, estejam devidamente protegidos antes de entrar em áreas com níveis elevados de H<sub>2</sub>S. Infelizmente é frequente haver vítimas mortais entre os socorristas. É importante que os socorristas tenham aparelhos de respiração autónomos e uma linha de segurança para permitir uma saída rápida caso as condições de segurança diminuam(6) (24) (27) (36) (37).





## 2.2 VALORES LIMITE DE EXPOSIÇÃO

### 2.2.1 Enquadramento histórico

As noções de higiene e saúde no trabalho, remontam aos finais do século XIX, princípios do século XX, com os primeiros desenvolvimentos dos corpos de Inspeção do Trabalho, mais direccionados ao controlo das condições de higiene e segurança do trabalho em situações específicas. Por exemplo, o trabalho em minas, o número de horas de trabalho e o trabalho feminino(38).

A Organização Internacional do Trabalho (OIT), foi fundada em 1919, com a finalidade de contribuir para a melhoria das condições de vida e de trabalho no mundo. A OIT foi fundamental para a regulamentação do mundo do trabalho.

Entre as diversas atividades da OIT, destacam-se as Convenções e Recomendações que, uma vez ratificadas, obrigam os seus Estados Membros a tomar as medidas necessárias para tornar efetivas as suas disposições, e fiscaliza a aplicação das mesmas através de um sistema de controlo que os Estados são obrigados a aceitar(38).

Portugal foi um dos Estados fundadores da OIT, tendo ratificado até ao momento mais de 70 convenções, que abrangem praticamente todas as matérias mais importantes e relevantes que são reguladas pelas normas internacionais de trabalho. Neste contexto, é de salientar a ratificação da Convenção n.º 155 relativa à segurança, à saúde dos trabalhadores e ao ambiente de trabalho, adotada pela Conferência Internacional do Trabalho na sua 67ª sessão (Decreto do Governo n.º 1/85) (38).

Por outro lado, a Comissão Europeia tem vindo a ter um papel mais ativo na regulamentação das temáticas da Segurança e Saúde no Trabalho, preparando um conjunto de Diretivas específicas. Exemplo disso, foi a publicação da Diretiva 89/391/CEE, de 12 de junho, também designada Diretiva-Quadro, relativo à aplicação de medidas destinadas a promover a melhoria da segurança e da saúde dos trabalhadores.

Com o Acordo Social para a Segurança, Higiene e Saúde no Trabalho, estabelecido em 30 de julho de 1991, e com a transposição para o direito interno da Diretiva 89/391/CEE, de 12 de junho, através do Decreto-Lei n.º 441/91, de 14 de novembro o Regime de Enquadramento da Segurança, Higiene e Saúde no Trabalho, estabelece-se em Portugal o referencial estratégico para a política de segurança e saúde no Trabalho.

O Acordo Social então celebrado pelo Governo e por todos os Parceiros Sociais com assento no Conselho Permanente da Concertação Social, em 1991, apresentava como grandes objetivos: desenvolver os conhecimentos sobre os riscos profissionais e as formas de os prevenir; formar e

qualificar para a prevenção de riscos profissionais; desenvolver a organização da prevenção de riscos profissionais; desenvolver (aprofundar/ajustar) o quadro de normas jurídicas e técnicas no âmbito da segurança e saúde do trabalho e desenvolver as condições de segurança na prestação de trabalho (38).

Por outro lado, com a transposição para o direito nacional dos princípios gerais da Diretiva-Quadro realizada pelo Decreto-Lei n.º 441/91, de 14 de novembro, e com as alterações introduzidas pelo Decreto-Lei n.º 133/99, de 21 de abril e pela Lei n.º 118/99, de 11 de agosto, reforçou-se o disposto nos artigos 59º e 64º da Constituição Portuguesa, relativamente à promoção da segurança e saúde no trabalho (38).

Tem-se assistido a uma crescente importância da normalização europeia em matéria de segurança e saúde no trabalho. Portugal, tal como os restantes Estados-Membros da União Europeia tem vindo a implementar esforços para a criação de Normas e outras especificações, para o cumprimento das prescrições mínimas de segurança (38).

### **2.2.2 Principais diplomas legais**

Em Portugal, estão atualmente publicados vários diplomas que regulamentam as condições de trabalho e que, conjuntamente, com os acordos, declarações e programas internacionais desenvolvidos por organizações pertencentes à Organização das Nações Unidas e à União Europeia, têm por objetivo potenciar um ambiente de trabalho mais satisfatório.

Contudo, as rápidas e significativas mudanças tecnológicas que têm ocorrido na generalidade dos setores de atividade económica, nem sempre se traduzem numa melhoria das condições e ambiente de trabalho. De facto, ao nível dos locais de trabalho têm-se colocado novos problemas no que respeita à segurança e saúde dos trabalhadores.

A melhoria real das condições de trabalho obriga a uma participação efetiva de todos, quer das entidades empregadoras, quer dos trabalhadores, quer dos sindicatos, quer das entidades fiscalizadoras, quer das entidades reguladoras, quer dos governantes e por fim da população em geral.

O elevado número de acidentes de trabalho na União Europeia, em particular em setores considerados de risco elevado, tem estado, ao longo dos anos, na agenda dos trabalhos da Comissão e do Parlamento Europeus (39).

Pese embora o facto dos indicadores de sinistralidade relativos a Portugal Continental, revelarem uma tendência para a diminuição da sinistralidade mortal, tal não significa necessariamente que as condições de trabalho têm melhorado.

Para garantir que sejam alcançados os níveis mínimos de segurança e saúde nos locais de trabalho, pressupõe-se a existência de regulamentação, normalização, licenciamentos e inspeção dos locais. Referem-se em seguida os principais diplomas em vigor em Portugal.

A Diretiva Quadro 89/391/CEE é o diploma basilar da política de segurança e saúde no trabalho e proteção dos trabalhadores e do ambiente laboral, apresentando uma abordagem sobre a prevenção dos riscos profissionais, através de medidas destinadas a promover a melhoria contínua da segurança e saúde dos trabalhadores no trabalho.

Conforme transmitido anteriormente, o Decreto-Lei n.º 441/91, de 14 de novembro, transpõe para o direito interno Português a Diretiva-Quadro ó Diretiva 89/391/CEE, de 12 de Junho, tendo estabelecido a obrigação do empregador nas matérias de promoção das condições de segurança e saúde no trabalho. Matéria essa que abrange todos os riscos profissionais decorrentes das atividades desenvolvidas e prevê o dever geral das entidades empregadores em desenvolver uma atividade de gestão participada da segurança e saúde no trabalho envolvendo a informação, a consulta e formação dos trabalhadores, bem como a eleição nas empresas dos seus representantes para a Segurança Higiene e Saúde no Trabalho.

O Decreto-Lei n.º 26/94, de 1 de fevereiro, alterado por ratificação pela Lei n.º 7/95, de 29 de março e mais recentemente pelo Decreto-Lei n.º 109/2000, de 30 de junho, veio estabelecer o regime de Organização das Atividades de Segurança, Higiene e Saúde no Trabalho das empresas.

No âmbito da política de melhoria contínua, foi publicada a Lei n.º 102/2009 de 10 de setembro. A lei referida veio reconfigurar o regime jurídico da promoção da segurança e saúde no trabalho que consagra o Sistema Nacional de Prevenção de Riscos Profissionais através do desenvolvimento de uma Rede Nacional para a Prevenção de Riscos Profissionais, onde se integram o Estado, entidades privadas e cooperativas com capacidade técnica para a realização de ações no domínio da segurança e saúde no trabalho e as organizações representativas dos trabalhadores e empregadores.

De referir ainda que a presente lei veio desenvolver alguns aspetos da transposição de várias diretivas da Comunidade Europeia, nas temáticas de promoção da melhoria de segurança e saúde no trabalho e na implementação de medidas de segurança e da saúde das trabalhadoras grávidas, puérperas ou lactantes.

Com o passar do tempo, a Lei n.º 102/2009, de 10 de setembro, foi sofrendo diversas alterações. Apresenta-se em seguida, na Tabela 4, um resumo dos Diplomas Legais, resultantes das referidas atualizações:

Tabela 4 ó Alterações Legislativas da Lei n.º 102/2009, de 10 de setembro

Diploma Legal	Alterações legislativas	Resumo alterações
Lei n.º 102/2009, de 10 de setembro	Lei n.º 42/2012, de 28 de agosto	Aprova os regimes de acesso e de exercício das profissões de técnico superior de segurança no trabalho e de técnico de segurança no trabalho.
	Lei n.º 3/2014, de 01 de janeiro	Altera (segunda alteração) relativa aos serviços no mercado interno e procede à sua republicação.
	Decreto-lei n.º 88/2015, de 28 de maio	Consolida as prescrições mínimas em matéria de proteção dos trabalhadores contra os riscos para a segurança e a saúde devido à exposição a agentes químicos no trabalho e regula a proteção dos trabalhadores contra os riscos ligados à exposição a agentes cancerígenos ou mutagénicos durante o trabalho.
	Lei n.º 146/2015, de 9 de setembro	Regula a atividade de marítimos a bordo de navios que arvoram bandeira portuguesa,
	Lei n.º 28/2016, de 23 de agosto	Combate as formas modernas de trabalho forçado

O Regulamento Geral dos Sistemas Públicos e Prediais de Distribuição de Água e de Drenagem de Águas Residuais, aprovado pelo Decreto Regulamentar n.º 23/95, de 23 de agosto, e posterior Declaração de Retificação n.º 153/95, de 30 de novembro e mais recentemente pelo Decreto-Lei n.º 194/2009, de 24 de agosto, enuncia os principais fatores de risco ligados às atividades de operação e manutenção dos sistemas públicos. O referido regulamento enuncia ainda, os locais de risco elevado, e prevê que as regras de higiene e segurança do trabalho nesses sistemas sejam estabelecidas por portaria.

Foi estabelecido pela Portaria n.º 762/2002, de 1 de julho, o Regulamento de Segurança, Higiene e Saúde no Trabalho na Exploração dos Sistemas Públicos de Distribuição de Água e de Drenagem de Águas Residuais. A referida Portaria, estabelece um conjunto de prescrições que pretendem garantir a segurança, higiene e saúde dos trabalhadores que desenvolvem atividades no setor da água e de drenagem de águas residuais domésticas, industriais e pluviais.

De um modo geral, além do regime jurídico referido anteriormente, existem um amplo conjunto de diplomas legais, correspondentes em regra à transposição das diretivas comunitárias especiais de prescrições mínimas de segurança e saúde no trabalho.

### 2.2.3 Valores limite de Exposição ao H<sub>2</sub>S

Quando existem trabalhadores expostos a produtos químicos, as empresas deverão proceder a uma análise de risco sobre a referida exposição. No caso de determinados produtos de maior perigosidade, a análise de risco deverá incluir a determinação da concentração dos referidos agentes no ar nos locais de trabalho. Essa concentração deverá ser comparada com os valores de referência que representam os limiares de exposição correspondentes a níveis de risco aceitáveis. Os valores de referência, são estabelecidos para cada agente químico tendo por base a informação disponível da experiência industrial, de estudos experimentais em animais e no ser humano e, sempre que possível, dessas três fontes. Esses valores de referência são designados por Valores-Limite de Exposição (VLE)(40).

Os VLE são estabelecidos para o uso na prática da Higiene do Trabalho e constituem apenas linhas orientadoras ou recomendações no controlo dos riscos potenciais para a saúde nos locais de trabalho, tendo em atenção que os níveis de contaminação devem ser sempre os mais baixos possíveis. Os VLE nunca devem ser utilizados como indicadores de toxicidade nem como linha divisória entre situações perigosas e não perigosas(40).

Apresentam-se em seguida as várias definições previstas na Norma Portuguesa NP1796:

- **Valor-Limite de Exposição (VLE)** ó Concentração de agentes químicos à qual se considera que praticamente todos os colaboradores possam estar expostos, dia após dia, sem efeitos adversos para a saúde;
- **Valor-Limite de Exposição ó média ponderada (VLE-MP)** ó Concentração média ponderada para um dia de trabalho de 8 horas e uma semana de 40 horas, à qual se considera que praticamente todos os trabalhadores possam estar expostos dia após dia, sem efeitos adversos para a saúde;
- **Valor-Limite de Exposição ó curta duração (VLE-CD)** ó Concentração à qual se considera que praticamente todos os trabalhadores possam estar repetidamente expostos por curtos períodos de tempo, desde que o valor de VLE-MP não seja excedido e sem que ocorram efeitos adversos, tais como:
  - Irritações;
  - Lesões crónicas ou irreversíveis dos tecidos;
  - Efeitos tóxicos dependentes da dose ou da taxa de absorção;
  - Narcose que possa aumentar a probabilidade de ocorrência de lesões acidentais, auto fuga diminuída ou reduzir objetivamente a eficiência do trabalho.
- **Valor-Limite de Exposição ó concentração máxima (VLE-CM)** ó Concentração que nunca deve ser excedida durante qualquer período de exposição.

Os valores limite de curta duração são definidos como uma exposição de valor-limite de exposição de média ponderada de 15 minutos, que nunca deve ser excedida durante o dia de trabalho, mesmo que a média ponderada seja inferior ao respetivo valor-limite. As exposições superiores ao VLE-MP e inferiores ao VLE-CD não devem exceder 15 minutos e não devem ocorrer mais de 4 vezes por dia. Estas exposições devem ter um espaçamento temporal de 60 minutos, pelo menos (2).

A legislação sobre a proteção dos trabalhadores contra os riscos de exposição a agentes químicos decorre essencialmente da transposição de diretivas comunitárias e encontram-se dispersas por vários diplomas.

Os Valores Limite de Exposição, que são recomendados pelo Comité Científico dos Limites de Exposição Profissional da Comunidade Europeia são definidos de uma forma individual utilizando, entre outros, os seguintes critérios (41):

- Compilação de todos os dados relevantes sobre os perigos da respetiva substância, por exemplo: experiências em humanos, animais e outras informações;
- Identificação dos efeitos adversos que podem surgir da exposição à substância;
- Estabelecer qual o efeito adverso que é recomendado como crucial para a definição do nível de exposição;
- Identificação dos estudos relevantes (em humanos ou animais) que caracterizam esses efeitos. Análise cuidadosa da qualidade desses estudos;
- Avaliar as curvas de dose/resposta para cada efeito chave;
- Decidir se um limite de exposição de curta duração é necessário além de um período de exposição de 8 horas;
- Estabelecer um valor numérico para o VLE ó MP, incorporando um Fator de Segurança;
- Estabelecer um valor numérico para os VLE ó CD;

Ao desenvolver valores limite para a exposição ao longo da vida do público em geral é internacionalmente aceite a existência de fatores de segurança, contudo não existe uma abordagem internacional acordada para a aplicação dos referidos fatores. O fator de segurança é um coeficiente que se aplica aos valores limite de exposição quando existe incerteza dos efeitos para a saúde da exposição a uma determinada substância químicas. Considera-se que a população trabalhadora pode ser mais homogénea do que a população em geral, porque os jovens, doentes e idosos não fazem parte de uma população exposta a uma atividade profissional. A população ativa é vulgarmente exposta a substâncias químicas no ar aproximadamente 8 horas por dia, 5 dias por semana, 240 dias por ano, durante 45 anos. A definição dos fatores de segurança tem em consideração diversos fatores com por exemplo: diferenças no metabolismo humano-animal; a inter-relação de muitas outras características inerentes a cada substância; os efeitos críticos que foram observados em vários estudos envolvendo espécies diferentes (incluindo o Homem) e os

parâmetros toxicológicos (obtidos da curva dose-resposta). Aplicação de um Fator de Segurança em um caso particular não é automática ou de fácil atribuição. Está sujeita a uma avaliação complexa, por vezes, envolvendo consenso de especialistas, sobre questões como se a base de dados toxicológica é adequada, ou se um determinado efeito deve ser considerado adverso (41).

Um dos diplomas legais que estabelece os valores limite de exposição a H<sub>2</sub>S é a Portaria nº 762/2002, de 1 de julho ó Regulamento de Segurança, Higiene e Saúde no Trabalho na Exploração dos Sistemas Públicos de Distribuição de Água e de Drenagem de Águas Residuais. A referida Portaria defini os seguintes Limites:

- Valor Limite de Exposição ó Média ponderada é de 10 ppm;
- Valor Limite de Exposição ó Curta Duração é de 30 ppm.

Os valores limites de exposição (VLE), inscritos na Norma Portuguesa NP1796, versão de 2007, são iguais à Portaria anteriormente referida

Em junho de 2007, o Comité Científico dos Limites de Exposição Profissional da Comunidade Europeia emitiu, para o H<sub>2</sub>S, uma recomendação (42) para diminuir os valores de exposição dada a natureza dos efeitos tóxicos, tais como irritação ocular, inconsciência e perturbações neurológicas persistentes e o facto de ocorrerem exposições a curto prazo em ambientes industriais. Na sua recomendação, o Comité Científico adverte que a informação sobre os efeitos para a saúde após um período prolongado de exposição é reduzida e não existem dados sobre os efeitos para a saúde na exposição a níveis abaixo de 20 ppm. Em experiências laboratoriais efetuadas em ratos, foram identificadas lesões nasais associadas a uma exposição sub-crónica ao H<sub>2</sub>S (6 horas por dia; 7 dias por semana; durante 10 semanas). Perante essa informação, o referido Comité decidiu aplicar um Factor de Segurança de 2 e recomendar que o valor do VLE de Curta Duração fosse reduzido para 10 ppm e o VLE de Média Ponderada reduzido para 5 ppm (4).

No entanto, em 2014, a Norma Portuguesa, atualizou para valores limites de exposição ao H<sub>2</sub>S ainda mais restritivos do que os recomendados pela UE. As referidas atualizações da NP1796 encontram-se resumidas na Tabela 5.

Tabela 5 ó Valores Limite de exposição adotados pela NP 1796 (2) (40)

Substância (Designação)	VLE (Valor Limite de Exposição)			
	MP		CD	
	(Média Ponderada)		(Curta Duração)	
	Versão (2007)	Versão (2014)	Versão (2007)	Versão (2014)
Ácido sulfídrico	10 ppm	1 ppm	15 ppm	5 ppm

A referida norma adopta os valores-limite de exposição propostos pela *American Conference of Governmental Industrial Hygienist* (ACGIH), que foram recomendados no ano de 2014. A utilização desses valores foi considerada no contexto de uma adequada implementação de uma estratégia de apreciação do risco da exposição a agentes químicos, que é reconhecida internacionalmente como uma medida significativa no âmbito da prevenção das afeções de origem profissional, designadamente no respetivo controlo a níveis adequados, tão baixos quanto possível, quando a exposição não puder ser evitada (2). Os novos valores recomendados pela NP 1796 vão, então, ao encontro dos valores atualmente praticados nos Estados Unidos da América.

Em 2012 foi publicado o Decreto-Lei n.º 24/2012, de 6 de fevereiro, transpõe para a ordem jurídica nacional a Diretiva n.º 2009/161/EU, a qual estabelece, para 19 substâncias, nas quais se inclui o H<sub>2</sub>S, os valores indicativos para o limite de exposição profissional (ver Tabela 6). De notar que o Decreto-Lei n.º 24/2012, de 6 de fevereiro, não revoga os valores limites estabelecidos no Regulamento de Segurança, Higiene e Saúde no Trabalho na Exploração dos Sistemas Públicos de Distribuição de Água e de Drenagem de Águas Residuais ó Portaria n.º 762/2002, de 1 de julho. Coexistem então dois diplomas legais, com dois Valores Limites de Exposição Profissional distintos.



Tabela 6 ó Valores Limite de Exposição Profissional ó Resumo de valores em vigor

Diploma Legal	Valores Limite de Exposição Profissional Indicativos	
	VLE-MP	VLE-CD
Portaria nº 762/2002, de 1 de julho	10 ppm	30 ppm (30 minutos)
Decreto-Lei n.º 24/2012, de 6 de fevereiro	5 ppm	10 ppm (15 minutos)
NP1796 ó versão de 2014	1 ppm	5 ppm (15 minutos)

Ao longo dos anos, os Valores Limite de Exposição Profissional, têm sido reduzidos, refletindo os novos conhecimentos sobre os efeitos mais subtis do gás, e permitindo um aumento do nível de segurança das pessoas que se encontram expostas. Considera-se importante que possa vir a existir uma uniformização, pelos VLE mais baixos, dos vários diplomas legais. Nomeadamente, a revisão dos valores estabelecidos pela Portaria nº 762/2002, de 1 de julho e pelo Decreto-Lei n.º 24/2012, de 6 de fevereiro, tendo em consideração os valores recomendados pela NP 1796 ó versão 2014.



## 2.3 ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DOMÉSTICAS

### 2.3.1 Contexto Histórico

Desde a Idade Média que a drenagem de águas residuais é uma preocupação, surgindo inicialmente por uma questão de saúde pública. O objetivo passava por afastar as águas contaminadas da sua origem para controlo de inundações e depois para proteção dos habitantes. Ao longo dos anos as preocupações foram-se alterando, tendo começado a surgir preocupações ambientais. À medida que as cidades cresciam, a capacidade auto depuradora do meio recetor foi-se esgotando, provocando alterações nos ecossistemas e, como consequência, não só do ponto de vista ambiental mas também social, com perda de qualidade de vida.(3).

Nos séculos XII e XIII, em plena Idade Média, os mosteiros da Ordem de Cister e de outras ordens dispunham de sistemas de distribuição de água e de drenagem de águas residuais, que eram conduzidas a uma linha de água mais próxima. Muitos castelos e palácios localizados à beira de rios dispunham de um canal subterrâneo ou um canal a céu aberto para descarga de águas residuais para a linha de água mais próxima (43).

Nos séculos XVIII e XIX com a Revolução Industrial (1760 ó 1840), deram-se importantes mudanças sociais, que levaram a um rápido crescimento das cidades industrializadas. Esse crescimento tornou insuportável a tradicional gestão das fezes humanas, que era realizada por deposição nos pátios e nas ruas. A situação ficou ainda mais agravada quando houve um aumento do abastecimento de água ao domicílio, que se começou a generalizar a partir de meados do século XIX (43).

As primeiras soluções para um problema então encarado na altura como um problema de higiene e não como um problema de saúde pública, porque ainda não se tinha descoberto que a água era um meio de transporte de microrganismos patogénicos, consistia na construção de canais para transporte das águas residuais para os rios mais próximos. Exemplo dessa solução foi a construção de um canal ao longo do rio Tamisa entre 1865 e 1868, solução semelhante à construída em Roma, 2 000 anos antes. Essa construção teve como consequência a poluição dos cursos de água (43). O desenvolvimento da Microbiologia veio demonstrar que a água continha microrganismos do mais variado tipo, sendo essa a explicação para certas epidemias, designadamente de cólera, que afligiam as populações urbanas, como sustentou o médico inglês John Snow. O referido médico constatou que os casos de cólera ocorridos na zona do Soho em 1854 se agrupavam em torno de diversos poços, que se presumiu na altura que se encontravam contaminados com fezes humanas (44). Após essa conclusão, o médico inglês conseguiu que o poço de Broad St. fosse encerrado.

Após o seu encerramento, verificou-se uma diminuição dos casos de cólera. Esta situação conduziu à construção das primeiras estações de tratamento de águas residuais (ETAR) (43).

Inicialmente, o tratamento de águas residuais não era uma opção a considerar e esperava-se que a capacidade de autodepuração dos cursos de água cumprisse a sua função de despoluição. Nos finais do século XIX diversos investigadores, como o britânico Frankland (1869), os alemães A. Müller, J. König (1886), Dunbar (1912), realizaram estudos tentando perceber os mecanismos da autodepuração. Concluíram que, a par de mecanismos físicos, como a sedimentação, também processos microbiológicos intervinham no processo. A primeira aplicação prática destes conhecimentos no tratamento de águas Residuais, terá sido a construção de filtros intermitentes de areia, em Lawrence, Massachusetts, USA, no ano de 1888. Essa solução de tratamento combinava a filtração e a depuração biológica, através do biofilme desenvolvido na camada superficial dos filtros. Mais tarde, em 1907, foi construída uma ETAR de leitos percoladores em Stansdorf, próximo de Berlim. Mas já desde 1860 que as águas residuais eram espalhadas no solo para um tratamento natural por infiltração, de que são exemplo paradigmáticos os campos *ōdœpandageō* de Achères (Paris), bem como os de Berlim, que entraram em operação em 1906 (43).

Um exemplo notável das primeiras ETAR europeias é a ETAR de Praga, localizada na margem esquerda do rio Vltava, construída entre 1901 e 1906 e que funcionou até 1967. Foi declarada museu cultural em 2010, não só pela tecnologia da época, mas também, pela sua arquitetura, que tem sido usada em filme de ação (43).

Em 1914, os britânicos Edward Arden e Willian T. Lockett apresentaram o primeiro estudo embrionário do processo de lamas ativadas, tendo a primeira ETAR deste processo sido construída em 1920, em Sheffield (UK) (43).

A primeira ETAR construída em Portugal, foi concebida para o tratamento das águas residuais drenadas por uma rede separativa, que servia uma população de 25 mil habitantes da cidade de Braga, sendo o efluente tratado lançado no rio Torto, subafluente do rio Cávado. O projeto foi estudado em 1935, pelo Gabinete de Trabalhos de Saneamento, que se situava em Lisboa. Sendo um notável exemplo técnico para a época (45). Esta ETAR iniciou o seu funcionamento em 1937. Previa-se a duplicação da sua capacidade, o que não se veio a verificar. O processo de tratamento adotado para essa instalação foi o de lamas ativadas a média carga. Todo o equipamento eletromecânico foi sendo corroído e no início da década de 70 do século passado só restavam em bom estado as alvenarias de pedra (43).

O tratamento de águas residuais conta já com numerosas obras de vulto em Portugal, como o atestam as grandes ETAR das maiores cidades e também as de menor dimensão, que tanto têm contribuído para a recuperação da qualidade da água dos rios e praias do país. A maioria dessas

obras cumpre cabalmente a sua função, evidenciando a maturidade dos profissionais deste setor e do ensino nesta temática ministrada nas escolas de ensino superior portuguesas (43).

Os sistemas públicos de águas residuais urbanas, sendo uma das principais áreas de atividade no setor do ambiente, têm sofrido alterações significativas ao nível dos locais de trabalho, em consequência das exigências crescentes relativamente ao tratamento das águas residuais (preocupações ambientais e de saúde pública) e à segurança e saúde dos seus trabalhadores.

Apesar de se terem efetuado avanços significativos no tratamento das águas residuais, enfrenta-se agora uma série de novos desafios que ameaçam não só o progresso, mas também a segurança hídrica nos próximos tempos.

Um dos grandes problemas na temática das águas residuais é a segurança dos trabalhadores e da população em geral. Tal deve-se, principalmente, à produção de odores e gases, nomeadamente, o gás sulfídrico, a inalação dos mesmos pelos trabalhadores e pela população em geral.

A importância do tema da segurança, levou a grande atenção, cuidados e preocupações, por parte das entidades gestoras, devido a ter fortes impactos na vida humana e na população em geral.

### **2.3.2 Tratamento das águas residuais**

As ETAR são infraestruturas destinadas a reduzir a carga poluente das águas residuais, de modo a que a descarga do efluente tratado não afete negativamente o meio recetor. As ETAR são, assim, importantes instrumentos de proteção ambiental. O benefício ambiental das ETAR é facilmente comprovado no espaço da União Europeia, onde a aplicação da Diretiva n.º 91/271/CEE, relativo ao tratamento de águas residuais urbanas, constituiu um fator determinante para a melhoria na qualidade das mesmas. Mais de metade das águas (cerca de 53%) atingiu o bom estado ecológico e químico, conforme definidos na Diretiva n.º 2000/60/CE de 23 de outubro, conhecida como a Diretiva Quadro da Água (46).

A aplicação da Diretiva n.º 91/271/CEE constitui um dos mais importantes instrumentos na União Europeia no domínio da política da água, pois tem por objetivo proteger o ambiente dos efeitos nefastos das descargas das águas residuais de aglomerados urbanos e das águas residuais industriais biodegradáveis do setor agroalimentar (por exemplo, da indústria de transformação de leite, da indústria de transformação de carne, da indústria cervejeira, etc.) (43). A transposição para o ordenamento jurídico português da referida diretiva, foi realizado através do Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de junho. A referida transposição, produziu efeitos benéficos para a qualidade de água, em resultado do elevado crescimento do nível de atendimento da população com o serviço de tratamento de águas residuais urbanas, que em 1994 se cifrava apenas em 31% da população

servida e que em 2011 atingia já o valor de 78%. Registando-se um crescimento mais significativo a partir de 1997, ano da publicação do decreto atrás referido (43).

De acordo com dados mais recentes, determinados com base na percentagem de alojamentos servidos com drenagem e tratamento de águas residuais, publicados nos Relatórios Anuais dos Serviços de Águas e Resíduos em Portugal de 2012 a 2015, a população do continente servida com drenagem de águas residuais quase iguala a população servida com tratamento de águas residuais em 2015, atingido 83% e 82% respetivamente (43).

Uma ETAR é uma instalação que engloba uma linha de operações e processos unitários de tratamento destinados a remover as substâncias poluentes e também, em certos casos, os microrganismos patogénicos presentes nas águas residuais, de modo a produzir um efluente ou água residual tratada ou com a qualidade pretendida (43). A qualidade do efluente, encontra-se identificada na licença de descarga da ETAR, emitida pela autoridade competente do Ministério do Ambiente, com base na legislação relativa à descarga no meio receptor (Decreto-Lei n.º 152/97, de 19 de junho), ou noutra, caso o destino desse efluente seja a reutilização. Em termos gerais, esta legislação determina que todos os aglomerados com mais de 2 000 Habitante Equivalente devem ser dotados com uma ETAR com tratamento secundário, excetuando-se os casos em que o efluente é lançado num meio receptor sensível ou situação em que o tratamento terá que ser terciário ou quando o efluente é lançado num meio receptor classificado como menos sensível ou em que poderá ser admitido tratamento primário, dependendo da dimensão do aglomerado (43).

Os poluentes a remover nas ETAR encontram-se dissolvidos e/ou em suspensão (grosseira e fina). A separação destes poluentes ao longo das linhas de tratamento dá origem ao efluente tratado, a resíduos sólidos (gradados, areias e lamas) e gasosos (gás sulfídrico, dióxido de carbono, metano e outros gases em menor volume). Os resíduos sólidos e gasosos originam problemas ambientais e sanitários, que obrigam ao tratamento dos mesmos. Assim, numa ETAR as operações e processos de tratamento são organizados em linhas de tratamento que tratam a fase líquida das águas residuais, tratam a fase sólida e tratam a fase gasosa (desodorização e por vezes a valorização energética do biogás produzido no tratamento das lamas).

A linha de tratamento, pode ser mais ou menos complexa, dependendo dos requisitos estabelecidos para a qualidade do efluente da ETAR (função da sensibilidade do meio receptor e/ou da reutilização do efluente). O tratamento pode ser apenas um tratamento primário ou no caso de descarga de efluente em meios menos sensíveis ou atingir o tratamento terciário ou mesmo completar-se ainda com tratamento avançado (no caso de reutilização para determinadas aplicações). É possível distinguir cinco níveis de tratamento de águas residuais, designados por:

- Tratamento preliminar;
- Tratamento primário;

- Tratamento secundário;
- Tratamento terciário;
- Tratamento avançado.

A Ilustração 1 esquematiza os níveis de tratamento das águas residuais numa ETAR.

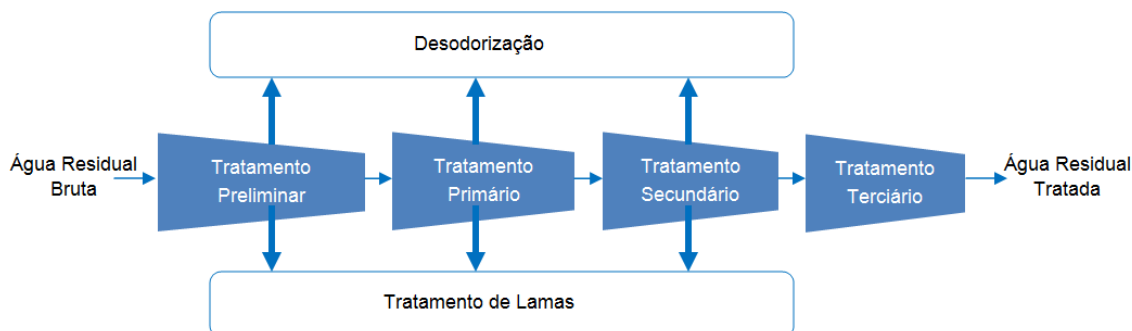


Ilustração 1 ó Esquema dos diversos tratamentos das Águas Residuais (adaptado de (43)).

O **tratamento preliminar** consiste numa sequência de operações unitárias destinadas à remoção dos sólidos grosseiros, areias, gorduras e ainda, por vezes, uma equalização de caudais e de cargas poluentes(43).

O objetivo desta etapa é proteger os órgãos e processos de tratamento seguintes, bem como evitar obstruções dos circuitos hidráulicos e contaminações das águas e lamas, permitindo, desta forma, uma maior eficiência dos processos de tratamento.

O **tratamento primário**, de acordo com o Decreto-Lei n.º 152/97, de 19 de junho, é definido como o conjunto de operações e processos de tratamento que asseguram uma redução mínima de 20 % da CBO<sub>5</sub> e de 50% das partículas sólidas em suspensão (SST) nas águas residuais.(43)

Em termos práticos, o tratamento primário consiste na remoção dos sólidos em suspensão facilmente sedimentáveis (SS<sub>sed</sub>) e, geralmente, através de flotação, podendo estas operações serem assistidas com recursos ao processo de coagulação química.

O **tratamento secundário** é legalmente definido como o tratamento suscetível de produzir um efluente que respeite os requisitos de qualidade constantes na legislação, consistindo essencialmente na redução da matéria orgânica biodegradável(43).

Geralmente, o tratamento secundário é assegurado por processos biológicos, mas também por processos físico-químicos, como a decantação assistida por coagulação-floculação. A jusante dos reatores biológicos ou químicos existe normalmente uma instalação destinada a separar os flocos biológicos ou químicos da água. Esta instalação consiste num decantador ou flotador e faz parte

integrante do tratamento secundário. Alguns tipos de reatores biológicos asseguram alternadamente a função do tratamento biológico e do decantador secundário (43).

O **tratamento terciário** complementa as etapas anteriores de tratamento, quando tal é exigido, quer pela qualidade do meio recetor, quer pelos usos previstos para o mesmo. Geralmente, o objetivo do tratamento terciário consiste na remoção de nutrientes (compostos de azoto e/ou de fósforo), de modo a proteger o meio recetor do risco de eutrofização, ou na remoção de microrganismos patogénicos, a fim de proteger águas balneares (43).

O **tratamento avançado** tem como objetivo a remoção de poluentes dissolvidos presentes em concentrações residuais (43).

Os poluentes sólidos presentes nas águas residuais urbanas são removidos no tratamento preliminar ó sob a forma de gradados, tamisados, areias e gorduras, bem como nos níveis de tratamento subsequentes ó na forma de lamas, os quais são ainda ambientalmente nocivos e tóxicos (através da libertação de  $H_2S$ ) pelo que requerem tratamento e destino final adequados, podendo também ser objeto de valorização.

A matéria orgânica presente na fase sólida das águas residuais urbanas é a principal origem de odores desagradáveis, que não só proporcionam uma vizinhança desagradável como podem prejudicar a saúde, designadamente dos trabalhadores que prestam serviço nas ETAR. A fração de matéria orgânica é mais elevada nas lamas e bastante mais baixa nas areias e gradados.

As lamas têm características diferentes consoante são originadas no tratamento primário, secundário e terciário, mas contêm elevado teor de matéria orgânica, pelo que podem ser tratadas biologicamente, geralmente por digestão anaeróbia, embora em algumas ETAR também se pratique a digestão aeróbia, a compostagem e a estabilização química (43).

As águas residuais contêm gases dissolvidos provenientes da dissolução do ar atmosférico na água, mas principalmente gerados na própria água residual em reações químicas e bioquímicas. Alguns destes gases, por exemplo o **gás sulfídrico** ( $H_2S$ ), o dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e o metano ( $CH_4$ ) provocam impactes ambientais adversos, pelo seu odor desagradável, por serem corrosivos ( $H_2S$ ) e por contribuírem para o chamado efeito de estufa ( $CO_2$  e  $CH_4$ ), podendo ainda representar riscos significativos para a saúde ( $H_2S$ ) (43). Os gases referidos anteriormente, nomeadamente o  $H_2S$ , são mais intensos em determinadas fases de tratamento, onde a libertação dos mesmos é mais forte. Por esse motivo, as instalações de tratamento preliminar que recebe as águas residuais praticamente brutas (sem tratamento) são as zonas da ETAR mais afetadas por odores desagradáveis. O problema é mais acentuado nas unidades de tratamento das lamas, mas também afeta a área dos decantadores primários. Em muitas ETAR, procede-se à cobertura e isolamento das referidas áreas, de forma a providenciar a desodorização da atmosfera desses espaços. A implantação de



instalações para desodorização da atmosfera das ETAR tem sido, talvez, a beneficiação mais frequentemente implementada nos últimos anos.

A afluência de águas residuais à ETAR não se processa de forma uniforme, tanto em termos de caudal como de quantidade de poluente. Os principais fatores responsáveis pela referida variação na afluência a uma ETAR são: os hábitos estabelecidos da população, que causam variações de curto prazo (horária, diária e semanal); as condições sazonais, que determinam a infiltração de água freáticas na rede de coletores ou a infiltração das águas pluviais, provocando usualmente variações de curto prazo; e as atividades industriais, que produzem variações de curto e longo prazo. A variação diária de caudal da água residual afluente a uma ETAR tende a seguir um padrão do tipo indicado na Ilustração 2 (43).

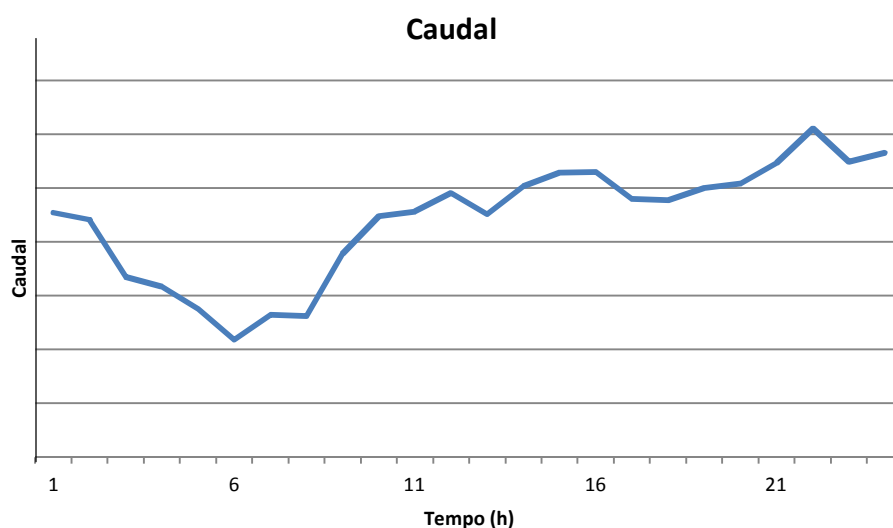


Ilustração 2 ó Variação diária do caudal da ETAR de Campo

O caudal mínimo afluente à ETAR ocorre nas primeiras horas do dia, conforme é possível verificar na Ilustração 2, quando o consumo de água é mais reduzido. O primeiro pico de caudal ocorre no final da manhã, quando o pico matinal da água utilizada alcança a ETAR. Os caudais máximos têm uma variedade, em termos de tempo de ocorrência e amplitude, que depende da população servida, da extensão e estado de conservação do sistema de drenagem (visto que o caudal de água de infiltração ser proporcional ao comprimento da rede) (43).

A variação entre o caudal máximo e mínimo diminui à medida que a dimensão da população ligada à ETAR aumenta, visto que o aumento da capacidade de armazenamento de um sistema de drenagem de grandes aglomerados tende a amortecer as variações de caudal ocorridas, que, por sua

vez, se tornam menos acentuadas ao longo do tempo. No caso de grandes aglomerados populacionais o gráfico da Ilustração 2 pode apresentar apenas um pico máximo (43).

A variação temporal de caudal afluente a uma ETAR também se reflete na variação da quantidade de poluente que a ETAR recebe para tratamento, geralmente designada por carga poluente. As variações de carga poluente podem ser sazonais, consoante as variações de população e as variações climáticas, mas também podem ser diárias, seguindo um certo paralelismo com as variações de caudal, conforme ilustrado na Ilustração 2 (43).

Os estabelecimentos industriais instalados num aglomerado urbano não podem descarregar as suas águas residuais industriais livremente na rede de drenagem urbana, salvo se as mesmas apresentarem biodegradabilidade semelhante à das águas residuais domésticas, conforme estipulado pelo Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de junho. Quando as águas residuais industriais não são semelhantes as águas residuais domésticas devem ser pré-tratadas no próprio estabelecimento industrial antes de serem lançadas na rede de drenagem urbana, de modo a assegurar (43):

- A proteção da saúde dos trabalhadores que trabalham nos sistemas de recolha e tratamento de águas residuais;
- Que os sistemas de drenagem, as ETAR e o equipamento conexo não sejam danificados;
- Que o funcionamento das ETAR e o tratamento das lamas não sejam dificultados;
- Que as descargas dos efluentes finais das ETAR não deteriore o ambiente ou não impeçam as águas recetoras de cumprir o disposto noutras diretivas comunitárias;
- Que as lamas possam ser depositadas em segurança e de um modo ecologicamente aceitável.

As águas residuais consistem numa complexa mistura de substâncias dissolvidas e em suspensão, povoada por numerosos microrganismos de diversos tipos, muitos dos quais são de origem fecal e alguns são patogénicos (43).

A caracterização qualitativa das águas residuais é fundamental para se projetar a linha de tratamento da ETAR. Para facilidade de sistematização, as características da água residual classificam-se em três grandes grupos: físicos, químicos e microbiológicas. Os principais parâmetros indicadores destas características e as principais vias da sua proveniência, encontram-se identificados na Tabela 7 (43).

Tabela 7 ó Características físicas, químicas e biológicas das águas residuais (43)

Características		Origens	
Físicas	Cor	Resíduos domésticos e industriais, decomposição de matéria orgânica	
	Cheiro	Decomposição das substâncias dissolvidas e em suspensão	
	Temperatura	Água residual doméstica e água residual industrial	
	Sólidos	Água de abastecimento, água residual doméstica e água residual industrial, erosão do solo, infiltração nos coletores	
Químicas	Orgânicas	Hidratos de carbono	Água residual doméstica e água residual industrial
		Proteínas	Água residual doméstica e água residual industrial
		Óleos e gorduras	Água residual doméstica e água residual industrial
		Detergentes	Água residual doméstica e água residual industrial
		Pesticidas	Resíduos agrícolas
		Fenóis	Água residual industrial
		Compostos voláteis	Água residual doméstica e água residual industrial
		Poluentes prioritários	Água residual doméstica e água residual industrial
	Inorgânicas	Alcalinidade	Água residual doméstica, água potável, água subterrânea infiltrada
		Cloretos	Água residual doméstica, água potável, água subterrânea infiltrada
		Metais pesados	Água residual industrial
		Azoto	Água residual doméstica e escoâncias agropecuárias
		Fósforo	Água residual doméstica e água residual industrial; escoâncias naturais
		pH	Água residual doméstica e água residual industrial
		Enxofre	Água de abastecimento, água residual doméstica e água residual industrial
		Poluentes prioritários	Água residual doméstica e água residual industrial
Gases	Sulfureto de Hidrogénio	Decomposição água residual doméstica e água residual industrial	
	Metano	Decomposição água residual doméstica	
	Oxigénio	Água do abastecimento público, infiltração de águas superficiais	

Tabela 7 (Continuação) ó Características físicas e biológicas das águas residuais (42)

Características		Origens
Biológicas	Animais	Cursos de água e ETAR
	Plantas	Cursos de água e ETAR
	Bactérias	Água residual doméstica, infiltração de águas superficiais, ETAR
	Vírus	Água residual doméstica

No processo de caracterização das águas residuais, o conhecimento das suas características físicas, é fundamental para prever a ocorrência de problemas nos sistemas de tratamento e para elaboração das medidas de prevenção na segurança e higiene no trabalho para os trabalhadores dos diversos sistemas de tratamento. As principais características físicas das águas residuais são: os sólidos, a turvação, a cor, o odor, a temperatura, a densidade e a viscosidade.

O odor lançado pela água residual resulta de algumas substâncias dissolvidas na água, provenientes do uso da água para múltiplas atividades e resultantes também de atividade bioquímica que se desenvolve no seio das próprias águas residuais, designadamente a decomposição da matéria orgânica(43). As substâncias que mais contribuem com odores desagradáveis são: as aminas, o amoníaco, as diaminas, o  $H_2S$ , os mercaptanos e os sulfuretos orgânicos, conforme indicados na Tabela 8 (43). O odor pode ser avaliado por métodos sensoriais e por método instrumentais (olfatómetros), os quais medem, geralmente, a concentração de  $H_2S$ . A medição deve ser realizada no local de amostragem, para evitar erros de medição por alterações da amostragem desde a colheita(43).

Tabela 8 ó Compostos causadores de odores ofensivos nas águas(43)

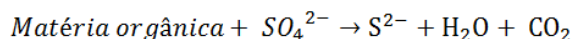
Composto	Fórmula	Descrição qualitativa
Aminas	$CH_3(CH_2)_nNH_2$	Peixe
Amoníaco	$NH_3$	Amoníaco
Diaminas	$NH_2(CH_2)_nNH_2$	Carne em putrefação
Gás Sulfídrico ou Sulfureto de hidrogénio	$H_2S$	Ovos podres
Mercaptanos	$CH_3SH$ ; $CH_3(CH_2)_nSH$	Secreções fétidas
Sulfuretos Orgânicos	$(CH_3)_2S$ ; $CH_3SSCH_3$	Couve em decomposição
Metametil-indol	$C_8H_5NHCH_3$	Fecal

O enxofre encontra-se presentes na água residual. O enxofre é um dos constituintes do protoplasma dos seres vivos, fazendo parte dos aminoácidos das proteínas. Ao enxofre, nessa forma, chama-se enxofre orgânico, o qual pode existir nas águas por proveniência das plantas, dos animais e dos microrganismos. O enxofre também se encontra nas águas sob as seguintes formas inorgânicas:

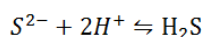
- Sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>);
- Tiosulfatos (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>)
- Sulfitos (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)
- Sulfuretos (S<sup>2-</sup>)

Em condições anaeróbias, os sulfatos podem ser reduzidos, por via biológica, sucessivamente a tiosulfatos, a sulfitos e a sulfuretos (Equação 1). A quantidade e qualidade da matéria orgânica é um dos fatores que condiciona a formação de sulfuretos. Quanto maior for a concentração de materiais orgânicos preferidos pelas bactérias redutoras de sulfato, maior é o potencial para a formação de sulfuretos. Os sulfitos são altamente prejudiciais à vida aquática. A combinação de sulfuretos com o catião hidrogénio dá origem ao H<sub>2</sub>S, também conhecido por gás sulfídrico (Equação 2).

Equação 1 ó Redução de sulfatos por via biológica



Equação 2 ó Formação de ácido sulfídrico em meio ácido



A presença de sulfuretos confere à água uma cor muito escura e fomenta os maus cheiros, por exalação de sulfureto de hidrogénio, o qual além de ser tóxico, é um ácido bastante corrosivo, sendo responsável pela derrocada da cúpula de coletores de betão e fibrocimento, em consequência das reações químicas, que traduzem a transformação do ácido sulfídrico em ácido sulfúrico e o ataque deste ao carbonato de cálcio ó constituinte do fibrocimento e do betão(43).

A presença de ião sulfato nas águas residuais em teores elevados (o que é geralmente o caso quando a concentração de matéria orgânica é superior a 400mg/L de CBO) é o indício seguro da ocorrência de fenómenos de septicidade nos coletores, pois indica que haverá elevado teor de enxofre orgânico, com a inerente redução a sulfureto, libertação de maus cheiros e atmosfera corrosiva.

### 2.3.3 Descrição dos Sistemas de Tratamento com libertação de H<sub>2</sub>S

Conforme referido anteriormente, o funcionamento de uma ETAR é complexo e poderá apresentar diferentes configurações. Em seguida será realizada a descrição mais detalhada dos órgãos de tratamento onde o H<sub>2</sub>S está presente em maior quantidade.

A eficiente operação de uma ETAR depende do conhecimento do caudal a tratar, pelo que é importante dispor de medidores de caudal instalados, pelo menos, nos seguintes locais: à entrada da ETAR, a montante do sistema de bypass e à saída da ETAR. Após a medição do caudal é efetuada uma gradagem ao afluente.

**Gradagem** ó A gradagem tem como objetivo a remoção de sólidos em suspensão e flutuantes de grande dimensão, tais como trapos, panos, plásticos, pedaços de madeira, latas, a fim de proteger os equipamentos a jusante, designadamente bombas, válvulas, tubagens, arejadores, entre outros. A remoção de sólidos de menor dimensão é conhecida como tamisação. Geralmente a gradagem é a primeira operação da linha de tratamento de uma ETAR.

O material retido nas grades e tamisadores devem ser removidas com bastante frequência para não impedir a passagem da água residual, que pode provocar a subida do nível da água a montante e o aumento da perda de carga no sistema. No limite poderá provocar, a inundação do recinto com água residual. A remoção do material retido nas grades apresenta como principal risco a inalação de odores, a exposição a microrganismos e ao risco de queda (normalmente motivadas pelo espalhamento de detritos pelo pavimento ou pelo facto do pavimento se apresentar escorregadio). No caso de se tratar de uma zona coberta, é de admitir a acumulação de humidade e de odores fortes, bem como a formação de uma atmosfera perigosa, que poderá tornar-se potencialmente explosiva.

**Desarenamento** ó A operação de desarenamento tem como objetivo a remoção de partículas sólidas de natureza predominante inorgânica (exemplo: areias, partículas metálicas, bagos de café, cascas de ovos) com diâmetro mínimo de 0,3 mm, a que corresponde uma velocidade de sedimentação superior a 0,03 m/s. O material retido deve ser removido com uma frequência adequada, a fim de evitar o transbordo do poço de armazenamento localizado no equipamento em questão (desarenador). Parte das partículas removidas, podem ser de natureza orgânica e suscetível de gerar odores desagradáveis (43). Os referidos odores apresentam um risco para os trabalhadores.

**Decantação** ó A água residual que transita da operação de desarenamento irá para a decantação. A decantação é a operação unitária que tem por objetivo a separação das partículas em suspensão na água residual, através da sua sedimentação por ação da gravidade, para obtenção de um líquido clarificado(43). A operação de decantação é utilizada em diferentes níveis do tratamento da água residual:

- No tratamento primário ó **decantação primária** ó com o objetivo da remoção de sólidos suspensos facilmente sedimentáveis, de modo a facilitar a remoção de poluentes dissolvidos, em suspensão fina;
- No tratamento secundário ó **decantação secundária** ó a fim de remover os flocos biológicos formados no processo biológico;

Na decantação primária dá-se a remoção de poluentes por dois mecanismos: o mecanismo predominante, a sedimentação (sedimentação de partículas floculentas ó tipo II), que dá origem às lamas que se acumulam no fundo do decantador; e a flotação dos sobrenadantes, que origina as chamadas espumas (43). As lamas produzidas na decantação, são denominadas lamas primárias, contêm uma apreciável percentagem de matéria orgânica, que as torna putrescíveis e geradoras de gases e mal odores (H<sub>2</sub>S) situação que é necessário controlar(43).

A decantação secundária é parte integrante do processo de tratamento biológico, destinando-se essencialmente à separação dos flocos da biomassa desenvolvida no reator biológico, os quais são predominantemente constituídos por microrganismo (matéria orgânica). As lamas removidas na decantação secundária são designadas por lamas biológicas ou secundárias(43).

O elevado conteúdo de matéria orgânica dos sedimentos em suspensão presentes nas águas residuais confere características particulares às lamas sedimentadas, nomeadamente a possibilidade de entrarem rapidamente em septicidade, com a consequente libertação de gases (H<sub>2</sub>S), o que pode reduzir a eficiência da decantação, por arrastamento de flocos de lamas à superfície juntamente com as bolhas de gases. Além disso, a má vizinhança provocada pelo odor muito desagradável de alguns gases, como o gás sulfídrico, tem conduzido à cobertura de decantadores, principalmente de decantadores primários, de modo a permitir a extração e desodorização da atmosfera (43). Conforme referido anteriormente, esta tem sido uma das beneficiações mais frequentes introduzidas em ETAR já existentes.

**Flotação** ó Após a passagem nos decantadores a água residual é canalizada para a operação de flotação. A flotação é uma operação unitária que tem por objetivo a separação de partículas sólidas ou líquidas em suspensão na água fazendo-se ascender à superfície do líquido uma camada flutuante (espuma ou lama) (43). A flotação é mais indicada para separar partículas como óleos, gorduras e flocos biológicos, que são menos densos que as Águas Residuais. As partículas em suspensão na água cuja massa volumica é inferior à do líquido tendem a ascender à superfície. A eficiência da ascensão das partículas pode ser melhorada por meio da injeção de bolhas de ar, as quais arrastam as partículas em suspensão para a superfície, conseguindo-se assim fazer flutuar não só as partículas menos densas que a água, mas também parte das partículas mais densas (43). Todo o processo descrito anteriormente, produz movimentação e turbulência da água residual, originando a libertação de H<sub>2</sub>S na operação de flotação.

**Tratamento de lamas** ó O tratamento da fase sólida, associada ao tratamento da fase líquida, inclui, normalmente, o tratamento das lamas provenientes da decantação primária e das lamas em excesso provenientes dos processos biológicos. As suas características variam de acordo com as várias operações e processos associados a uma instalação de tratamento e, consequentemente, a sua composição não é uniforme. No entanto, a fração volátil (sólidos voláteis) é, normalmente, significativa bem como o teor de nutrientes (azoto, fósforos, potássio, etc) e de microrganismo. As principais operações e processos associados ao tratamento das lamas incluem, normalmente, uma etapa de espessamento (à qual se pode associar o condicionamento químico); etapa de estabilização (por via biológica ou química) e por fim a etapa de desidratação (que no caso de ser mecânica inclui condicionamento químico).

**Espessamento de Lamas** ó A operação de espessamento tem por objetivo aumentar a concentração de sólidos nas lamas, reduzindo assim o volume de lamas a tratar nas operações. As técnicas mais utilizadas para o espessamento de lamas incluem a sedimentação, a flotação e a centrifugação que, preferencialmente, deverão ser realizadas em órgãos cobertos e com controlo da fase gasosa (desodorização), devido aos maus cheiros e aos gases ( $H_2S$ ) que são criados neste processo (43).

**Estabilização de Lamas** ó A estabilização das lamas tem por objetivo a redução do potencial de putrefação da matéria orgânica, bem como a diminuição da quantidade de microrganismos patogénicos (higienização), sendo normalmente realizada por via biológica (digestão aeróbica ou anaeróbica, com produção de biogás) ou por via química. Qualquer das técnicas referidas permite a redução e, ou eliminação dos problemas relativos aos odores e aos gases ( $H_2S$ ), mas a eficiência relativa à redução de microrganismos patogénicos é variável, pelo que, a opção por uma destas técnicas poderá depender do destino que se pretende dar às lamas(43).

**Desidratação de Lamas** ó A desidratação das lamas tem como objetivo a redução do volume de lamas através do aumento da concentração, sendo efetuada através de meios mecânicos, por exemplo, por filtros de banda, filtros de prensa e centrifugação(43).

**Transporte de Lamas** ó O transporte de lamas efetua-se, geralmente, por bombagem e/ou através de tapetes transportadores quando o teor de sólidos assim o justifique. Apesar do transporte por bombagem ser estanque, há sempre a geração de odores desagradáveis e de gases ( $H_2S$ ) podendo, em alguns casos originar atmosferas perigosas face aos baixos teores de oxigénio ou à acumulação de gases tóxicos.



## **2.4 EMPRESA ÁGUAS DE VALONGO:**

Até novembro de 2000 a construção, manutenção e exploração das redes de abastecimento de água e águas residuais do Concelho de Valongo esteve a cargo dos Serviços Municipalizados de Água, Eletricidade e Saneamento de Valongo (47).

Com o aumento das necessidades, consequência do aumento populacional, e com as crescentes exigências a nível de qualidade, quer em termos legislativos quer ao nível dos próprios consumidores o Município de Valongo entendeu que o modelo de Gestão Delegada na figura de contrato de concessão era o modo com mais potencialidades para acompanhar o desenvolvimento atual e cumprir com as metas e objetivos traçados pela União Europeia. Este modelo caracteriza-se por uma gestão privada (durante um determinado período, com base em regras bem definidas quanto aos direitos e deveres das partes intervenientes) operando de modo otimizado e permitindo um maior dinamismo, fundamental para atingir os objetivos pretendidos num espaço de tempo mais curto(47).

A CGE(P) - Compagnie Générale des Eaux (Portugal), foi a empresa que apresentou a melhor proposta, pelo que fundou em novembro de 2000 no Concelho de Valongo a empresa Águas de Valongo, S.A. que irá gerir e explorar durante 36 anos os Sistemas de Abastecimento de Água para Consumo Público e de Recolha, Tratamento e Rejeição de Efluentes(47).

Até 2013, a Águas de Valongo, S.A, foi uma empresa participada em 100% pela CGE(P), que por sua vez pertence em 100% à empresa Veolia Water, sendo que atualmente é uma empresa do Grupo Be Water, participada a 100% pela BEWG(47).

Considerando que um dos principais fatores no desempenho de uma organização é a qualidade dos seus produtos e serviços, a Empresa Águas de Valongo, S.A. vem implementando um processo de melhoria contínua através do seu Sistema de Gestão da Qualidade, fundamentando-se no desenvolvimento de recursos humanos e tecnológicos de modo a garantir a satisfação dos seus clientes, com nível de qualidade de serviços crescente(47).

### **2.4.1 Evolução da Águas de Valongo ó Números chave**

Ao longo dos anos, o número de clientes da empresa têm vindo aumentar, conforme é possível verificar na Ilustração 3.

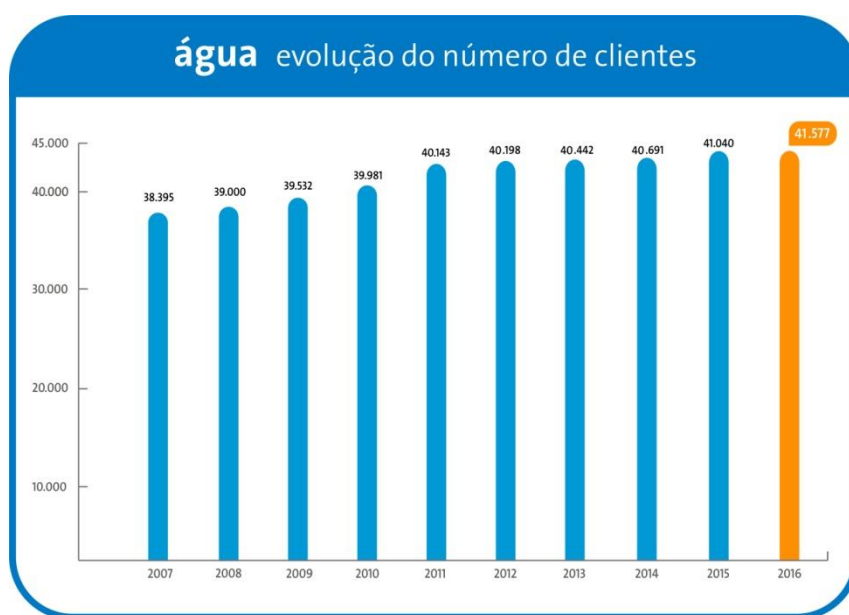


Ilustração 3 ó Evolução de clientes do serviço de abastecimento de água (47)

Em nove anos a empresa teve um aumento de mais de 3.000 clientes no serviço de abastecimento de água.

A empresa também teve um crescimento de mais de 3.000 clientes no serviço de águas residuais domésticas, conforme podemos verificar na Ilustração 4.

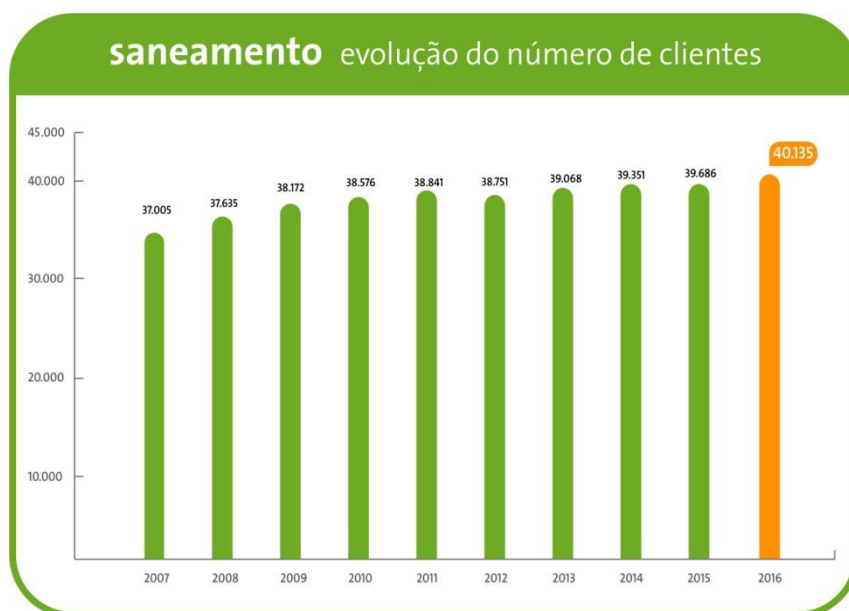


Ilustração 4 ó Evolução de clientes de serviço de águas residuais domésticas (47)

A empresa, ao longo dos anos, aumentou a sua taxa de cobertura do serviço de águas residuais domésticas do concelho de Valongo, conforme podemos constatar na Ilustração 5.

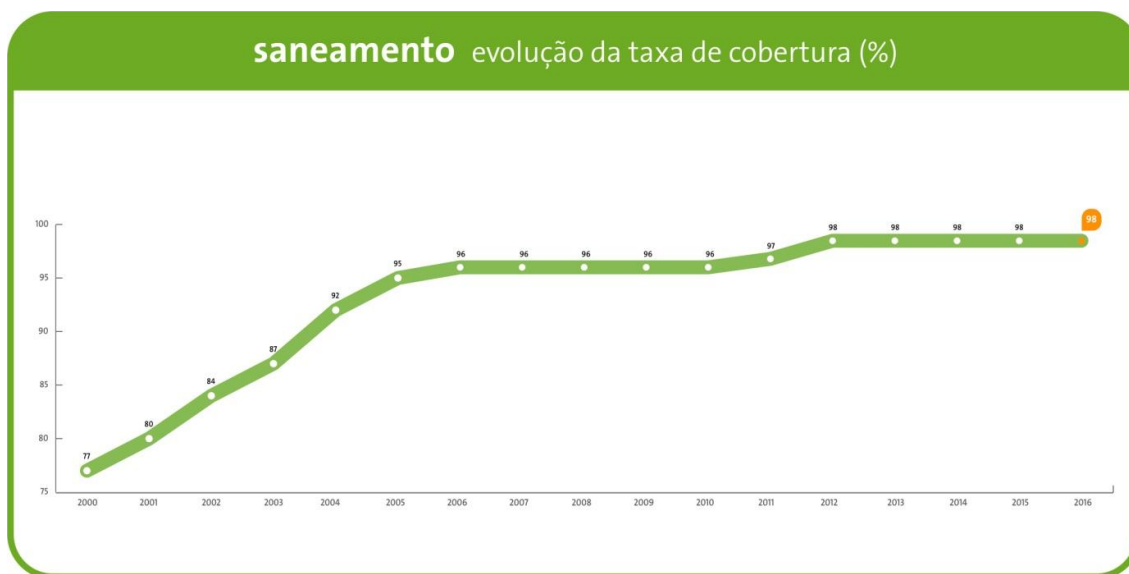


Ilustração 5 ó Evolução da taxa de cobertura do serviço de águas residuais (47)

#### 2.4.2 Drenagem e Tratamento de Águas Residuais

O sistema de saneamento do Concelho de Valongo, subdivide-se em dois subsistemas: o sistema Nascente que serve as freguesias de Valongo, Campo e Sobrado e o sistema Poente que serve as freguesias de Ermesinde e Alfena.

Apresentamos na Ilustração 6, o mapa do sistema de saneamento do Concelho de Valongo.



Ilustração 6 ó Mapa do Sistema de saneamento do Concelho de Valongo (47)

#### 2.4.2.1 Sistema Nascente ó ETAR de Campo:

O sistema Nascente, serve as populações das freguesias de Valongo, Campo e Sobrado. Apresenta uma taxa de cobertura na ordem de 96%. As águas residuais recolhidas são encaminhadas para a Estação de Tratamento de Águas Residuais Domésticas de Valongo, Campo e Sobrado, sendo mais conhecida com o nome de ETAR de Campo e, após tratamento, são rejeitadas no Rio Ferreira.

A ETAR de Campo, foi projetada para tratar os efluentes da zona nascente do Concelho de Valongo e algumas indústrias já existentes na sua área de influência e uma futura zona industrial prevista no Plano Diretor Municipal para além das freguesias de Rebordosa, Lordelo e Gandra do concelho de Paredes(47).

A sua construção foi iniciada no ano de 1999 tendo o seu arranque no ano seguinte.

A ETAR apresenta um sistema de tratamento secundário, conforme descrito no ponto 2.3.2

Na Ilustração 7, apresenta-se uma imagem área retirado do Google Earth da ETAR de Campo.

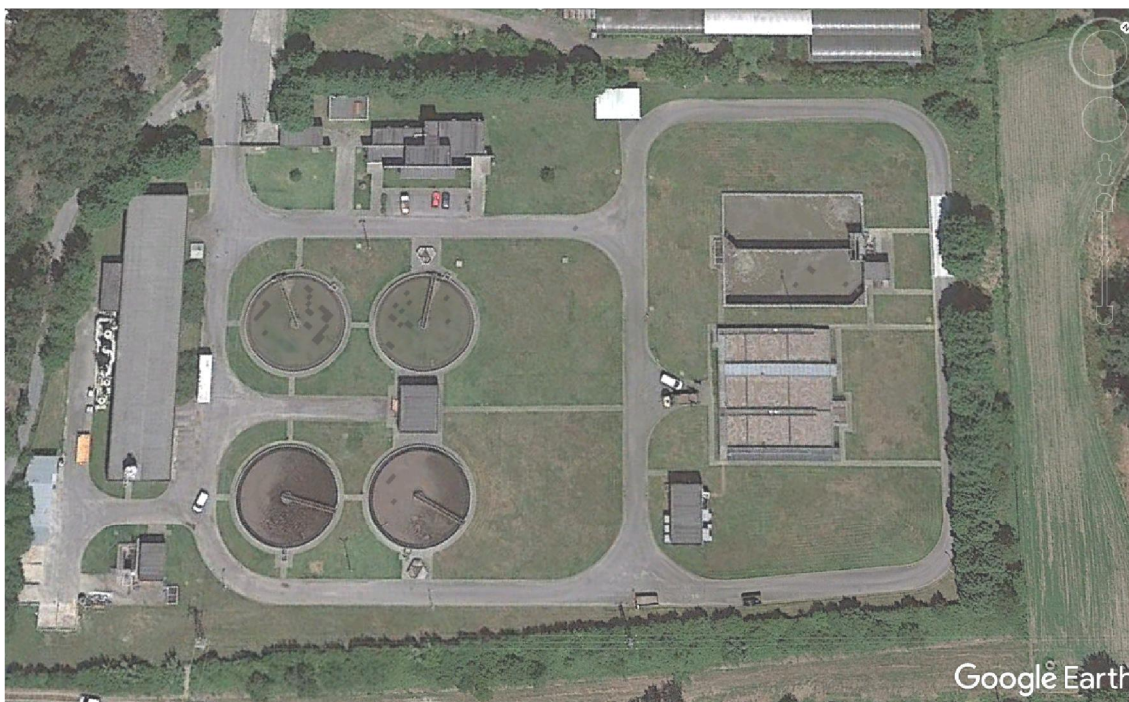


Ilustração 7 ó ETAR de Campo ó Imagem área

## Capacidade de Tratamento

Na Tabela 9, apresentam-se os parâmetros referentes à capacidade de tratamento instalada da ETAR:

Tabela 9 ó Capacidade de Tratamento da ETAR de Campo(47)

	Unidades	Ano 2017
População	Hab eq.	120 536
Caudal médio total	m <sup>3</sup> /dia	14 834
Carga Mássica de CBO <sub>5</sub>	Kg/dia	7 232
Carga Mássica de CQO	Kg/dia	20 235
Carga Mássica de SST	Kg/dia	17 667
Carga Mássica de azoto Kjeldahl total	Kg/dia	1 149
Carga Mássica de fósforo total	Kg/dia	242

## Descrição e localização dos Sistemas de Tratamento com libertação de H<sub>2</sub>S

No seguimento da descrição realizada no subcapítulo 2.3.3, apresenta-se em seguida os órgãos de tratamento onde o H<sub>2</sub>S está presente em maior quantidade.

Tabela 10 ó ETAR de Campo ó Órgãos de tratamento com libertação de H<sub>2</sub>S

Tipo de Tratamento	Órgão	Localização na Ilustração 8
Fase Líquida	Estação Elevatória de Campo e Sobrado	FL ó 1
	Gradagem	FL ó 2
	Desarenamento	
	Decantação primária	FL ó 3
	Decantação secundária	FL ó 4
Fase Sólida	Flotação	
	Tratamento das Lamas	
	(Inclui as seguintes operações:	FS ó 1
	• Espessamento da Lamas;	
	• Desidratação de Lamas;	
	• Estabilização química das Lamas;	
	• Acondicionamento das Lamas Desidratadas	

Toda a obra de entrada (gradagem e o desarenamento) bem como a área afeta ao tratamento de lamas (flotação, espessamento, estabilização, desidratação e acondicionamento das lamas desidratadas) encontram-se instaladas num edifício comum, coberto e isolado, cujo ar é renovado continuamente. O ar extraído é submetido a um tratamento por lavagem química em dois estágios antes de ser enviado para a atmosfera.



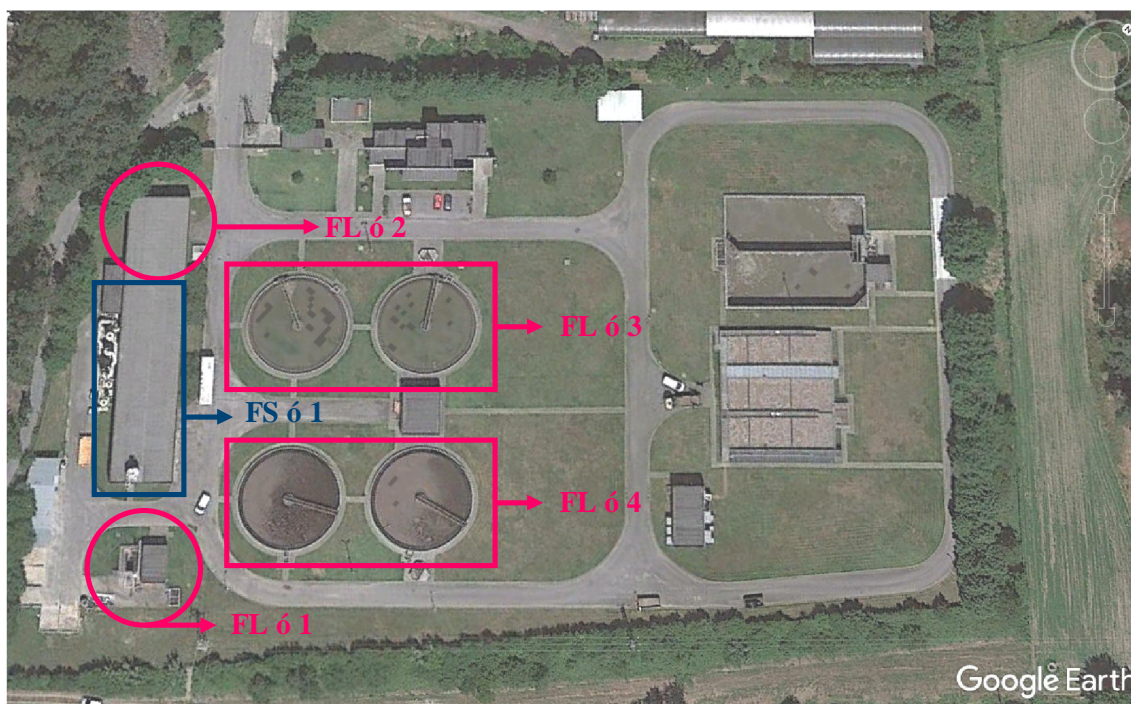


Ilustração 8 6 ETAR de Campo 6 Órgãos de tratamento com libertação de H<sub>2</sub>S

## Descrição do Processo de Tratamento da Fase Líquida

### Estação elevatória de Campo e Sobrado

As águas residuais provenientes da freguesia de Valongo drenam graviticamente para a obra de entrada da ETAR. Já as águas residuais provenientes das freguesias de Campo e Sobrado têm que ser elevadas para a ETAR. A estação elevatória de Campo e Sobrado está equipada de uma gradagem manual e de três grupos eletrobomba monobloco submersível.

### Tratamento preliminar – Gradagem

As águas residuais afluentes à ETAR são submetidas a uma gradagem fina em duas grades mecânicas com limpeza automática com espaçamento entre barras de 6 mm, instaladas em dois canais de secção retangular.

As grades mecânicas são protegidas a montante por duas grades manuais de malha larga, espaçamento entre barras de 40 mm.

Para o caso de ocorrência de avarias existe um terceiro canal equipado com uma grade de limpeza manual de 20 mm de espaçamento entre barras, que funcionará como canal de recurso.

Na Ilustração 9 apresenta-se uma fotografia do equipamento existente.



Ilustração 9 ó ETAR de Campo ó Gradagem

### Tratamento preliminar – Desarenamento

O desarenamento é feito em dois órgãos circulares do tipo òPistaö, com agitador mecânico e extração de areias por sistema de òair-liftö. Associado aos desarenadores está um classificador de areias de funcionamento automático e uma bacia de decantação, de operação manual para utilização em inoperação do classificador de areias. As areias são posteriormente depositadas em aterro.

### Tratamento primário

Na sequência do tratamento preliminar as águas residuais são distribuídas por dois decantadores circulares onde se deposita, por gravidade, parte da matéria em suspensão. Esta matéria designa-se habitualmente por lama primária.

Estes dois órgãos estão munidos de pontes raspadoras de fundo e de superfície (remoção de sobrenadantes).

Na Ilustração 10 encontra-se uma fotografia dos decantadores primários.



Ilustração 10 ó ETAR de Campo ó Decantadores primários



## Regularização de caudais

Os dois tanques de regularização, com uma capacidade unitária de 1700 m<sup>3</sup>, destinam-se a receber os caudais afluentes variáveis ao longo do dia e reenviá-los a caudal constante para os órgãos de tratamento que se lhes seguem. Simultaneamente promovem uma homogeneização das características dos afluentes domésticos e industriais, aumentando o rendimento e otimizando as condições de exploração.

Para evitar a sedimentação de sólidos em suspensão e para manter ôfrescaõ a água residual neles contida, os tanques de regularização são equipados com dispositivos de agitação mecânica e arejamento.

Na Ilustração 11 encontra-se uma fotografia do tanque de homogeneização.



Ilustração 11 ó ETAR de Campo ó Tanque de Homogeneização

## Estação elevatória de efluente regularizado

Esta estação, fazendo parte integrante dos tanques de Homogeneização, destina-se a alimentar o tratamento biológico a caudal constante.

É constituída por três grupos eletrobomba monoblocos submersíveis munidos, cada um deles, de um variador eletrónico de velocidade associado a um medidor eletromagnético de caudal instalado na tubagem de compressão comum.

## Tratamento biológico – Tanques de Arejamento

O tratamento biológico é efetuado em três tanques de arejamento, com insuflação de ar fornecido por compressores e distribuído em profundidade através de difusores, sendo cada tanque dividido interiormente em 5 câmaras interligadas na forma de chicana vertical.

O ar insuflado destina-se a manter uma mistura de água residual com as lamas ativada, mas também a fornecer o oxigénio necessário para a biomassa oxidar a matéria orgânica.

O funcionamento do sistema de arejamento em cada um dos tanques é comandado por dois medidores de potencial redox, instalados em locais criteriosamente escolhidos. Estes medidores atuam sobre duas válvulas motorizadas modulantes, a primeira regulando o ar fornecido às duas primeiras câmaras e a segunda às três últimas, fechando-as ou abrindo-as mais ou menos consoante as necessidades de oxigénio.

O maior ou menor valor do caudal de ar fornecido provoca a descida ou a subida instantâneas da pressão na tubagem comum dos compressores. Nestas circunstâncias foi estabelecida uma cadeia de medida e regulação, com origem num transmissor de pressão instalado naquela conduta, obrigando à consequente variação de velocidade dos compressores de forma a manter a referida pressão de ar constante independente dos consumos.

Na Ilustração 12 encontra-se uma fotografia do tanque de arejamento.



Ilustração 12 ó ETAR de Campo ó Tanques de Arejamento

### Decantação secundária

Ao fim de um tempo de retenção conveniente, a mistura de biomassa e substrato remanescente é conduzida a uma câmara de repartição que promove a sua distribuição por dois decantadores onde se dá a separação das lamas biológicas e do efluente tratado.

Na Ilustração 13 encontra-se uma fotografia dos decantadores secundários.



Ilustração 13 ó ETAR de Campo ó Decantadores Secundários

### Recirculação de lamas

A manutenção de uma concentração adequada de biomassa ativa nos tanques de arejamento que permita a degradação aeróbia das águas residuais afluentes é assegurada pela recirculação para a câmara de repartição dos tanques de arejamento das lamas sedimentadas nos decantadores secundários.

## Descrição do Tratamento da Fase Sólida

### Espessamento de lamas primárias

As lamas acumuladas nos decantadores primários são extraídas do fundo daqueles órgãos por grupos eletrobomba de parafuso excêntrico e enviadas para o espessador gravítico.

O espessador destina a reduzir o volume das lamas por supressão de água intersticial. Para facilitar a libertação da água e a sedimentação da lama o espessador está equipado com uma ponte raspadora de velocidade lenta e braços verticais.

### Espessamento de lamas biológicas por flotação

As lamas biológicas em excesso são extraídas por intermédio de dois grupos eletrobomba de parafuso excêntrico da tubagem de aspiração das bombas de recirculação de lamas e enviadas para espessamento por flotação por ar dissolvido.

O referido espessamento é feito num flotador de secção retangular, com ponte raspadora de fundo e de superfície e com recirculação total ou parcial do efluente após pressurização e mistura com ar. A flotação é coadjuvada pela adição de um floculante.

A descarga das lamas flotadas é feita superficialmente para uma caleira ligada por um circuito gravítico ao tanque de homogeneização de lamas mistas espessadas.

A fração recolhida pela raspagem de fundo é igualmente encaminhada por gravidade para a rede de escorrências a fim de serem reconduzidos ao tratamento.

Ao flotador são também conduzidos os sobrenadantes dos decantadores primários.

Na Ilustração 14 encontra-se uma fotografia do flotador.



Ilustração 14 ó ETAR de Campo ó Flotador

### Homogeneização e armazenamento de lamas

O tanque de armazenamento e homogeneização de lamas destina-se a armazenar temporariamente as lamas espessadas e a promover a sua mistura antes da desidratação.

Trata-se de um órgão de secção circular, de corpo cilíndrico e fundo tronco-cónico com um agitador de velocidade lenta. As lamas são admitidas graviticamente ao interior do órgão e extraídas, a partir do fundo, por meio dos grupos eletrobomba de parafuso excêntrico de alimentação aos filtros banda.

## Desidratação mecânica das lamas

Com a finalidade de diminuir o teor em água das lamas estas são bombadas por dois grupos eletrobomba de parafuso excêntrico para dois filtros banda que promovem a sua desidratação mecânica.

A fim de facilitar a separação da água existente nas lamas, estas são misturadas, antes de entrarem nos filtros banda, com uma solução de polielectrólito a 0,1% preparada numa unidade de preparação automática.

Na Ilustração 15 encontra-se uma fotografia do filtro de banda.



Ilustração 15 ó ETAR de Campo ó Filtro de Banda

## Estabilização química das lamas

A estabilização química das lamas, que tem como principal finalidade a redução ou eliminação da sua capacidade de fermentação, é feita nesta instalação com cal viva em pó.

As lamas desidratadas, descarregadas dos filtros banda, são conduzidas por um parafuso transportador para um misturador onde são misturadas com cal viva em pó numa proporção de cerca de 0,2 kg por kg de sólidos desidratados.

As lamas desidratadas misturadas com cal são descarregadas por um parafuso transportador pivotado para dois contentores onde são transportadas a destino final.

A cal viva é armazenada num silo metálico de 30 m<sup>3</sup> de capacidade.

## Estação elevatória de água de serviço

O efluente tratado e filtrado é reutilizado como água de serviço na lavagem das telas dos filtros banda, na lavagem das bombas de lamas, na alimentação de água de elutriação ao espessador e noutras operações de lavagem.



A estação elevatória de água de serviço, instalada no edifício da estação elevatória de Campo e Sobrado, é constituída por um grupo hidropressor que aspira o efluente tratado de uma câmara intercalada no circuito de descarga final para o Rio Ferreira.

## Descrição do Processo de Tratamento da Fase Gasosa

### Desodorização do ar

Para evitar a emissão de cheiros para a atmosfera toda a obra de entrada e todos os órgãos que constituem o espessamento e desidratação de lamas encontram-se instalados em edifício coberto e fechado designado por Edifício do Tratamento Preliminar e Tratamento e de Lamas onde o ar é renovado continuamente.

O ar extraído é submetido a um tratamento por lavagem química em dois estágios antes de ser enviado para a atmosfera. Na primeira torre o ar passa em contracorrente com uma solução ácida para estabilização da amónia e aminas e na segunda torre passa em contracorrente com uma solução oxidante e básica para remoção de sulfuretos e mercaptanos e estabilização de ácidos formados na primeira torre.

Na Ilustração 16, apresenta-se a localização da desodorização química de ar e na Ilustração 17 encontra-se uma fotografia da desodorização química de ar.



Ilustração 16 ó ETAR de Campo ó Desodorização Química de Ar ó Localização



Ilustração 17 ó ETAR de Campo ó Desodorização Química de Ar

#### 2.4.2.2 Sistema Poente ó ETAR de Ermesinde:

O sistema Poente, serve as populações das freguesias de Ermesinde e Alfena. Apresenta uma taxa de cobertura na ordem de 96%. As águas residuais recolhidas são encaminhadas para a ETAR de Ermesinde e Alfena, sendo mais conhecida com o nome de ETAR de Ermesinde e, após tratamento, são rejeitadas no Rio Leça. A ETAR de Ermesinde serve essencialmente efluentes domésticos e uma pequena parte de efluentes industriais que, sendo previamente sujeitos a pré-tratamentos específicos, apresentam características semelhantes aos efluentes domésticos.

A sua construção foi iniciada no ano de 1997 tendo o seu arranque no ano seguinte.

A ETAR apresenta um sistema de tratamento secundário, conforme descrito no ponto 2.3.2.



Ilustração 18 ó ETAR de Ermesinde ó Imagem área

## Capacidade de Tratamento

Na Tabela 11, apresentam-se os parâmetros referentes à capacidade de tratamento instalada da ETAR:

Tabela 11 ó ETAR de Ermesinde - Capacidade de Tratamento (47)

	Unidades	Ano 2017
População	Hab eq.	63.522
Caudal médio total	m <sup>3</sup> /dia	9.041
Carga Mássica de CBO <sub>5</sub>	Kg/dia	3.811
Carga Mássica de CQO	Kg/dia	9.005
Carga Mássica de SST	Kg/dia	3.657
Carga Mássica de azoto Kjeldahl total	Kg/dia	929
Carga Mássica de fósforo total	Kg/dia	204



Tabela 12 ó ETAR de Ermesinde ó Órgãos de tratamento com libertação de H<sub>2</sub>S

Tipo de Tratamento	Órgão	Localização na Ilustração 19
Fase Líquida	Gradagem	FL ó 5
	Desarenamento e desengorduramento;	
	Decantação primária	FL ó 6
	Decantação secundária	FL ó 7
Fase Sólida	Tratamento das lamas	
	Inclui as seguintes operações:	FS ó 2
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Estação Elevatória de lamas primárias;</li> </ul>	
	Tratamento das Lamas	
	Inclui as seguintes operações:	FS ó 3
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Espessamento gravítico Lamas;</li> </ul>	
Fase Sólida	Tratamento das Lamas	
	Inclui as seguintes operações:	FS ó 4
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Estação Elevatória de escorrências</li> </ul>	
	Tratamento das Lamas	
	Inclui as seguintes operações:	FS ó 5
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Acondicionamento com polielectrólito;</li> <li>Desidratação por centrifugação;</li> <li>Estabilização química das lamas;</li> <li>Acondicionamento das lamas tratadas.</li> </ul>	

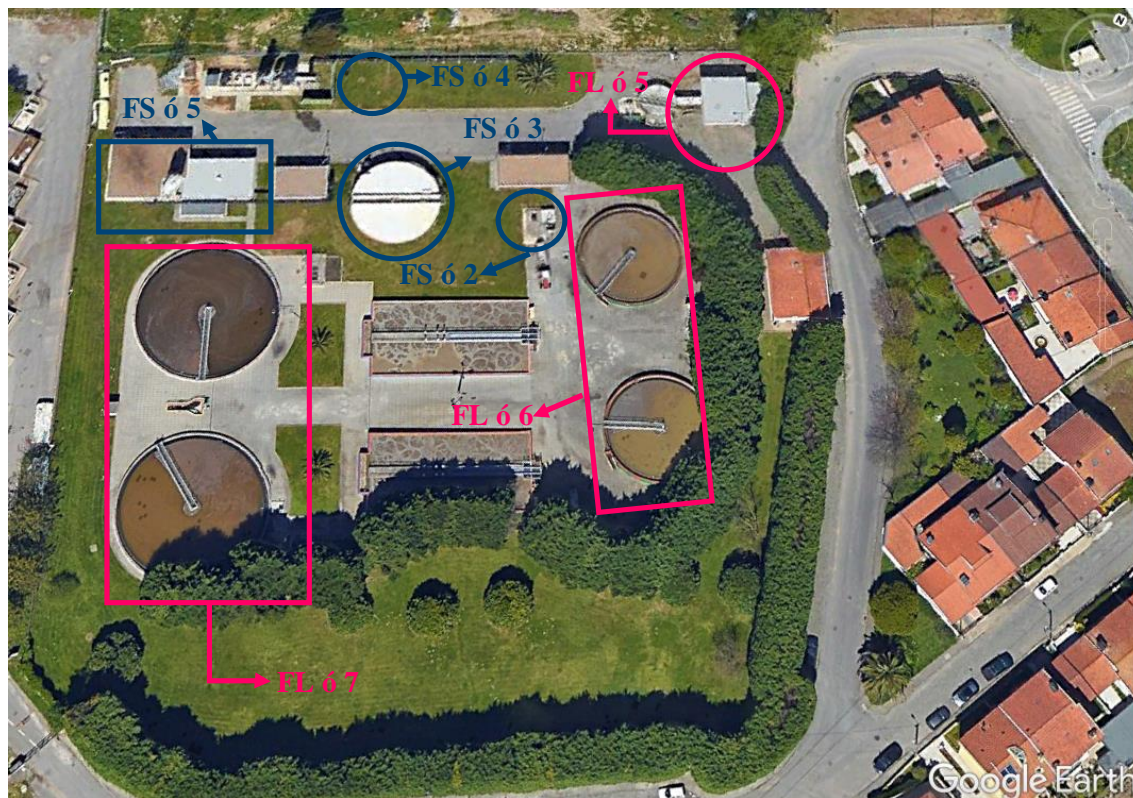


Ilustração 19 ó ETAR de Ermesinde ó Órgãos de tratamento com libertação de  $H_2S$

## Processo de Tratamento da Fase Líquida

### Tratamento Preliminar

A água residual chega à ETAR e passa por uma grade fixa de limpeza manual com um espaçamento de 40 mm.

A montante desta grade existe um by-pass geral à ETAR que é utilizado em caso de paragem no funcionamento da instalação ou se exceder o caudal afluente para o qual a estação foi dimensionada.

### Tratamento Preliminar – Estação Elevatória Geral

A ETAR é alimentada a partir de uma estação elevatória geral onde se encontram instaladas três bombas submersíveis. Duas bombas servem as duas linhas de tratamento da fase líquida e a terceira constitui uma reserva ativa das anteriores.

## Tratamento Preliminar – Gradagem

No canal principal encontra-se instalado uma grade mecânica curva, com barras espaçadas 20 mm, dotada de pente de limpeza que remove os resíduos da grade para um parafuso transportador que os coloca num contentor. Os resíduos retirados na grade, denominados de gradados são encaminhados para incineração.

Em canal paralelo está instalada uma grade fixa de limpeza manual, com barras espaçadas 30 mm, que é utilizada em alternativa à primeira no caso desta se encontrar em manutenção ou fora de serviço.

## Medição de Caudal

A medição de caudal é efetuada em canal Parshall equipado com um medidor de caudal ultrassónico.

## Desarenação/Desengorduramento

As operações de desarenação e desengorduramento são efetuadas num mesmo órgão de tratamento, um desarenador tipo pista grit, do qual as areias sedimentadas no fundo são bombeadas para um classificador de areias, separadas da água e descarregadas num contentor. As areias são depositadas em aterro.

Por seu lado as gorduras são levadas a flotar por um arejador submersível temporizável e são removidas sob a forma de escumas, por raspagem mecânica de superfície, para uma caixa de armazenamento. Posteriormente, as gorduras são transportadas a destino final adequado.

## Tratamento Primário – Caixa Repartidora de Caudal

A jusante do sistema de tratamento preliminar está construído uma caixa repartidora de caudal, que permite distribuir uniformemente o caudal afluente pelas duas linhas de tratamento da fase líquida existentes.

A existência de comportas nas tubagens de acesso a cada um dos decantadores primários, permite ainda, em condições de baixa afluência, limitar o acesso a uma linha apenas.

## Decantação Primária

Na decantação primária faz-se a remoção das partículas sólidas sedimentáveis existente na água residual.

Para esse efeito estão construídos dois decantadores primários de planta circular, troncocónicos, com raspagem mecânica de lamas, dotados de uma caixa de recolha de sobrenadantes.

O volume unitário destes órgãos é de  $502 \text{ m}^3$ , sendo o seu diâmetro de 16 m e a altura de água na parte cilíndrica de 2,5 m.

Estes órgãos foram dimensionados para permitirem a remoção de 55% dos sólidos em suspensão (SST) e 35% da carência bioquímica de oxigénio ( $\text{CBO}_5$ ).

Na Ilustração 20, apresenta-se uma fotografia do equipamento existente.



Ilustração 20 ó ETAR de Ermesinde ó Decantação Primária

## Tratamento secundário – Tanques de Arejamento

Nestes tanques promove-se a mistura da água residual proveniente dos decantadores primários com a biomassa, na presença de oxigénio, para degradação da matéria orgânica.

O tratamento biológico é efetuado em quatro tanques de arejamento, pertencentes cada 2 a uma linha de tratamento.

Os tanques são de planta retangular com 25 m de comprimento e 6 de largura, para uma altura de 4,5 m.

O fornecimento de oxigénio é assegurado por três compressores, a dois dos quais estão acoplados a variadores de velocidade acionados pelo teor de oxigénio medido no tanque de arejamento.

A distribuição de oxigénio em cada um dos tanques é efetuada por difusores instalados a 30 cm do seu fundo.

Na Ilustração 21, apresenta-se uma fotografia do equipamento existente.



Ilustração 21 ó ETAR de Ermesinde ó Tanque de Arejamento

## Clarificação

Nesta etapa do tratamento, também designada por decantação secundária, faz-se a separação do efluente tratado e da biomassa.

Na ETAR de Ermesinde estão construídos dois clarificadores de planta circular, troncocónicos com diâmetro útil de 22 m e altura de água periférica de 3 m, equipados com uma ponte que assegura a raspagem mecânica das lamas sedimentadas no fundo e a dos sobrenadantes existentes à superfície.

A água residual tratada é então descarregada no Rio Leça (47).

## Descrição do Processo de Tratamento da Fase Sólida

### Extração das Lamas Primárias

As lamas primárias sedimentadas em cada um dos decantadores primários são transferidas por pressão hidrostática para a estação elevatória, equipada com duas bombas que asseguram a sua transferência para o espessador gravítico.

## Recirculação/Extração de Lamas Biológicas

As lamas biológicas sedimentadas nos clarificadores passam, por, gravidade, para uma estação elevatória de recirculação/extração, dotada de três bombas de recirculação submersíveis que asseguram a sua transferência para a cabeça dos tanques de arejamento, e de duas bombas de extração que transferem as lamas em excesso para o espessador gravítico.

## Espessamento Gravítico de Lamas

As lamas primárias e biológicas são espessadas num órgão cilindro-cónico, com um diâmetro de 14 m e uma capacidade útil de 770 m<sup>3</sup>, equipado com raspador e pente de espessamento.

Os sobrenadantes do espessador são encaminhados, por gravidade, para a cabeça da estação, sendo reintroduzidos no processo de tratamento da fase líquida.

As lamas espessadas são, periodicamente, bombadas para a unidade de desidratação de lamas.

## Unidade de Desidratação de Lamas

A unidade de desidratação de lamas é fundamentalmente constituída por uma centrifugadora que é alimentada a partir do fundo do espessador gravítico de lamas através de duas bombas. O prévio acondicionamento da lama com polielectrólito facilita a separação sólida/líquido durante a centrifugação.

As lamas desidratadas são descarregadas numa bomba de lâminas vibratórias/ descompactador que recebe também cal viva da unidade de estabilização química.

Depois de misturadas, lamas desidratadas e cal, são bombadas para contentores, nos quais abandonam a estação para destino final.

Na Ilustração 22, apresenta-se uma fotografia do equipamento existente.



Ilustração 22 ó ETAR de Ermesinde ó Desidratação de Lamas



## Descrição do Processo de Tratamento da Fase Gasosa

### Sistema de desodorização de ar

A ETAR de Ermesinde possui ainda um sistema de desodorização por lavagem química. A este sistema converge o ar da estação elevatória geral, do edifício da gradagem mecânica, do canal Parshall e desarenador, da caixa repartidora de caudal e das elevatórias de lamas primárias. A desodorização química é constituída por duas torres de lavagem sendo que na primeira torre o ar passa em contracorrente com uma solução ácida para estabilização da amónia e aminas e na segunda torre passa em contracorrente com uma solução oxidante e básica para remoção de sulfuretos e mercaptanos e estabilização de ácidos formados na primeira torre.

Este sistema permite uma melhoria significativa da qualidade do ar de todo o espaço envolvente, diminuindo assim qualquer impacto negativo devido a odores característicos deste tipo de instalações.

Na Ilustração 23, apresenta-se a localização do sistema de desodorização de Ar.



Ilustração 23 ó ETAR de Ermesinde ó Sistema de Desodorização de Ar ó Localização

### 2.4.2.3 Medidas de segurança em vigor

Os trabalhadores durante a sua atividade profissional realizam várias tarefas ao longo do dia de trabalho. Algumas dessas tarefas têm diferentes periodicidades. Apresenta-se na Tabela 13 a lista

das tarefas principais que são realizadas pelos trabalhadores nos sistemas de tratamento com libertação de  $H_2S$ . Ressalva-se que a periodicidade e tarefas definidas poderão ser reajustadas conforme as necessidades diárias das instalações.

Tabela 13 é Lista das tarefas principais realizadas pelos trabalhadores da ETAR nos sistemas de tratamento com libertação de  $H_2S$

Periodicidade	Tarefa	Localização na Ilustração 8	Localização na Ilustração 19
Todos os dias	Limpeza da Obra de Entrada;	FL-2	FL-3
	Verificação do funcionamento da desidratação mecânica;	FS-1	FS-3+FS-5
	Limpeza da Estação Elevatória de Campo;	FL-1	-
Duas vezes por semana	Limpeza dos decantadores primários;	FL-3	FL-6
	Limpeza dos decantadores secundários;	FL-4	FL-7
Uma vez por ano	Limpeza da obra de entrada	FL-2	FL-3
	Limpeza do edifício da desidratação mecânica	FS-1	FS-3+FS-5

Para a proteção dos trabalhadores que se encontram expostos ao  $H_2S$  por via da execução das tarefas listadas, a empresa adotou várias medidas de segurança. As referidas medidas de segurança foram pensadas e desenvolvidas tendo em atenção as tarefas desempenhadas e as características de cada instalação.

Em seguida apresentam-se as medidas de segurança que foram adotadas:

- Instalação de um sistema de desodorização nos edifícios com libertação de  $H_2S$ . O sistema tem como objetivo a remoção dos agentes causadores de odor;
- Instalação de um sistema de ventilação nos edifícios com libertação de  $H_2S$ ;
- Elaboração de vários procedimentos e instruções de segurança para as diferentes atividades desenvolvidas na ETAR, por exemplo trabalho em Espaços Confinados;
- Formação contínua sobre os riscos associados ao  $H_2S$ ;
- Formação em primeiros socorros;
- Formação em combate a incêndios;
- Distribuição de equipamentos de proteção individual: máscaras de proteção e detetor de gases e vapores.



## 2.5 ESTADO DA ARTE NO ESTUDO DA EXPOSIÇÃO A H<sub>2</sub>S EM ETAR

Têm sido realizados diversos estudos envolvendo trabalhadores que têm contacto com águas residuais e outras populações expostas ao H<sub>2</sub>S que vivem perto de refinarias de gás natural, fábricas de papel ou operações concentradas de alimentação animal, bem como trabalhadores numa fábrica de aviões. Alguns estudos relatam decréscimos na função pulmonar ou volume residual, outros não encontram evidências de associação. A maioria desses estudos envolveu um pequeno número de participantes e a interpretação dos seus resultados geralmente tem sido complicada pela presença de outras exposições coexistentes (48).

Nos estudos efetuados, estima-se que os odores ambientais sejam incomodativos a 13-20% da população de alguns países europeus (49). De facto, a maioria das reclamações públicas apresentadas às agências reguladoras na Europa e na América do Norte estão relacionadas com os odores incomodativos (49). Além do, óbvio, odor desagradável, a causa dominante de preocupação com a poluição por H<sub>2</sub>S é a toxicidade documentada para os seres humanos (50). A presença do H<sub>2</sub>S no ar ambiente das áreas habitadas pode causar episódios crônicos ou agudos de alto impacto olfatório (49). Assim, para evitar queixas relacionadas ao odor, a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomendou, no ano 2000, que o valor de 5 ppm não fosse excedido num período médio de 30 minutos (49). Schiffman especulou na possibilidade de que os odores pudessem causar efeitos prejudiciais à saúde e ao meio ambiente, mas os dados que relacionam a incidência de doenças respiratórias aos odores são escassos (49).

As ETAR foram identificadas como fontes potenciais de odores desagradáveis, e o H<sub>2</sub>S não só foi associado aos impactos olfatórios, como também demonstrou ter um papel claramente dominante sobre outros odores (49). Como o H<sub>2</sub>S está frequentemente presente em concentrações mais elevadas do que outros odores no ar em torno de uma ETAR, pode ser utilizado como um marcador válido para os odores provenientes de tais instalações (49). Os odores desagradáveis das ETAR podem causar conflitos sociais e económicos agudos devido à má qualidade de vida e à depreciação económica do imobiliário vizinho (50).

Devido aos problemas de odores ambientais, têm existido estudos sobre a exposição ambiental ao H<sub>2</sub>S a baixas concentrações nas populações que vivem e / ou trabalham perto das indústrias e das fontes naturais de emissão de H<sub>2</sub>S. Esses estudos têm apresentado diferentes resultados, alguns relatam associação com a perceção de dor, incômodo de odor, diminuição da atividade diária, aumento dos sintomas respiratórios, enquanto outros estudos relatam associações negativas entre a exposição a longo prazo ao H<sub>2</sub>S com os sintomas de asma (51). Existem também estudos que relatam sintomas neurológicos e dores de cabeça, enquanto os resultados sobre o efeito da

exposição ao H<sub>2</sub>S na função cognitiva permanecem inclusivos (51). Por fim, existem estudos a indicar que a mortalidade relacionada com problemas respiratórios e a mortalidade total, assim como o cancro de pulmão, foram associados a exposição de baixas concentrações de H<sub>2</sub>S (51).

Os estudos sobre a exposição de trabalhadores nas ETAR são também escassos (52). Os principais problemas de saúde ocupacional encontrados nos trabalhadores das ETAR são doenças pulmonares, doenças respiratórias, problemas gastrointestinais e de pele, irritação dos olhos e membranas mucosas, reações alérgicas, fadiga e cefaleia (53). Estes efeitos foram atribuídos à exposição a microrganismos e gases nocivos como o H<sub>2</sub>S ou da exposição a baixos níveis de diferentes agentes biológicos e químicos (52). Em alguns estudos reporta-se que as exposições profissionais diárias, considerando uma média ponderada a 8 horas, mostram níveis médios inferiores a 1 ppm, independentemente dos trabalhos desenvolvidos. No entanto, foram relatados a existência de picos de exposição acima de 100 ppm, durante o manuseamento de água residual (52).

Estudos realizados na Nova Zelândia, entre o ano de 2008 e 2010, com níveis de exposição a longo prazo de H<sub>2</sub>S, entre valores de 0,01 ó 0,03 ppm, não forneceram evidências de comprometimento da função pulmonar ou de doenças pulmonares obstrutiva crónica (48) (52). Os mesmos autores estudaram o H<sub>2</sub>S e relataram sintomas de asma (52). Num estudo realizado pelo investigador Jäppinen descobriu que níveis de exposição de 2 ppm de H<sub>2</sub>S podem causar obstrução dos brônquios em indivíduos asmáticos. Em indivíduos não asmáticos não foram encontrados efeitos respiratórios perceptíveis em exposições inferiores a 10 ppm (52).

Durante o ano de 2011 foi realizado um estudo em Portugal, para quantificar e caraterizar os principais contaminantes do ar interior presente em diferentes etapas e fases de tratamento numa ETAR incluindo microrganismos (bactérias e fungos) e os compostos orgânicos voláteis (VOCs). Nesse estudo foram realizados três amostras de ar recolhidas aproximadamente durante 30 minutos, tendo a concentração de H<sub>2</sub>S variado entre 0,1 a 6 ppm (53). A concentração do H<sub>2</sub>S foi determinada com um instrumento portátil de leitura direta (53).

Em 2011, foi realizado um estudo no Egipto que teve como objetivo avaliar alguns efeitos sobre a saúde relacionada ao trabalho dos 43 trabalhadores da ETAR de Berket Al-Sabih, com ênfase especial nas infeções mais comuns, bem como nos distúrbios cardiopulmonares (54). Nesse estudo foi concluído que os trabalhadores da ETAR sofrem de dor no corpo, dor abdominal, asma e dispneia com maior referência do que o grupo de comparação e apresentam um aumento do risco de desenvolvimento de várias infeções e doenças cardiopulmonares (54).

No ano de 2012, foi criado um programa de monitorização baseado num método indireto para avaliar aproximação do impacto olfativo em várias ETAR em Espanha (49). Foi utilizado o método de amostragem passiva de H<sub>2</sub>S, utilizando tubos de difusão do tipo Palmes impregnados com nitrito

de prata e análise fluorométrica (49). O estudo revelou que a utilização do referido método de amostragem só se torna eficaz para período de amostragens superiores a cinco dias (49). O estudo revelou que as maiores concentrações de H<sub>2</sub>S, foram encontradas nos pontos localizados dentro das ETAR, e que as mesmas diminuem consideravelmente à medida que a distância das fontes potenciais de emissão aumentam (49). Os valores dos pontos interiores localizados perto das fontes de emissão mostram uma variação sazonal acentuada, com máximos no verão e mínimos no inverno, confirmando assim a importância das condições meteorológicas nos processos de emissão-dispersão-emissão (49). A amostragem de cinco dias permitiu quantificar as concentrações de H<sub>2</sub>S próximas ao limiar do odor, embora apenas os valores dos pontos de amostragem no interior da ETAR sejam superiores ao limiar do odor da concentração de H<sub>2</sub>S detetável pelo nariz humano, isto é, 8,1 ppb (49).

No ano de 2014, foi realizado no Irão um estudo para avaliar os efeitos nocivos da exposição prolongada a baixos níveis de H<sub>2</sub>S nas células sanguíneas em 110 trabalhadores com idades entre 18 a 60 anos que foram expostos diretamente ou indiretamente a concentrações de 0-90 ppb de H<sub>2</sub>S por um período entre 1 a 30 anos, com origem num local de processamento de gás natural (55). Entre todos os parâmetros avaliados no estudo, os níveis médios de metemoglobina e sulfemoglobina foram significativamente maiores entre os trabalhadores expostos do que o grupo controle. (55).

No ano de 2016, na Islândia, foi publicado um estudo que relaciona a exposição da população a baixas concentrações de H<sub>2</sub>S na capital Reiquejavique, entre 1º de janeiro de 2007 e 30 de junho de 2014, e as visitas hospitalares de emergência com doenças cardíacas, doenças respiratórias e acidentes vascular cerebral como diagnóstico principal (51). O estudo mostrou uma associação entre o maior número de visitas hospitalares de emergência com doenças cardíacas como diagnóstico primário nos dias em as concentrações de H<sub>2</sub>S foram superiores a 5 ppb, mais pronunciadas entre os homens e entre aqueles com 73 anos ou mais (51).

Em 2017 foi realizado no Brasil um trabalho com o objetivo de fornecer dados sobre a concentração de H<sub>2</sub>S no interior e exterior de ETAR (50). Os dados obtidos foram utilizados num protocolo de avaliação de risco para estimar o provável efeito na saúde humana dos residentes durante uma vida inteira de exposição (50). Os valores de H<sub>2</sub>S foram registados utilizando um amostrador passivo de difusão radial e a amostragem ocorreu por sete dias consecutivos (50). Após a análise dos dados obtidos, foi concluído que as concentrações no interior da ETAR e no seu exterior apresentam valores semelhantes, porque as ETAR não possuem um sistema de desodorização dos odores produzidos (50). Os resultados indicaram que as ETAR operadas por processo anaeróbico são provavelmente a fonte de poluição por H<sub>2</sub>S, no entanto, os autores reconhecem que as ETAR são essenciais e principalmente para melhorar a saúde ambiental e humana (50).

Em 2018 foi realizado um estudo na Noruega para avaliar a exposição ao H<sub>2</sub>S, entre os trabalhadores de diferentes ETAR para obter uma melhor avaliação dos riscos de exposição ao H<sub>2</sub>S do que apenas usando o valor médio de oito horas e o valor máximo. Foram efetuadas noventa e três medições de H<sub>2</sub>S, em diferentes ETAR, com um tempo de amostragem entre 4 e 5 horas, quando a maior parte do trabalho foi efetuado (52). As medições foram realizadas com equipamentos para a deteção de gases tóxicos e inflamáveis portáteis. No presente estudo foi detetado que o padrão de exposição ao H<sub>2</sub>S para ETAR é dominado por picos de curto prazo (52). Foram confirmados que 9% de todas as medições têm picos acima de 10 ppm e 65% tiveram picos no intervalo de leituras de 0,1 a 1 ppm (52).

Nos estudos efetuados em Portugal e na Noruega, realizados durante o ano de 2011 e 2018, respetivamente, os valores de exposição profissional ao H<sub>2</sub>S, foram realizados tendo como base valores de amostragens e não o tempo total de exposição. Por exemplo, no estudo Português foram realizadas três medições durante trinta minutos e no estudo Norueguês foram realizadas noventa e três medições, com o tempo de amostragem que variaram entre as 4 e 5 horas. Os cálculos da exposição profissional com base nestas amostragens poderão não evidenciar a real exposição dos trabalhadores, pois não foi assegurada uma amostragem sistemática no tempo. Por esse motivo, o valor da exposição profissional, calculado no âmbito da presente tese, que se encontra evidenciado no próximo capítulo, foi realizado com base no tempo real de exposição ao longo de 789 dias. Nos diferentes estudos, não existe nenhuma referência à avaliação da fiabilidade das medições realizadas com sensores a concentrações baixas (< 5 ppm). No presente trabalho, os sensores que foram utilizados para o cálculo da exposição profissional ao H<sub>2</sub>S, foram também alvo de uma análise cuidada para testar o rigor nas leituras dos referidos sensores.

O estudo efetuado no Irão é único, porque refere os efeitos nocivos da exposição prolongada a baixos níveis de H<sub>2</sub>S, mas é um artigo inconsistente, porque os valores que são apresentados na tabela n.º 1 ó apresentação dos vários parâmetros medidos no estudo, são diferentes das conclusões apresentadas, por esse motivo, o referido artigo não será levado em consideração.

Em conclusão, nos estudos já realizados sobre a presente temática é possível confirmar que não foi investigada a possível correlação entre os níveis de exposição ao H<sub>2</sub>S, com os erros de leitura dos diversos equipamentos utilizados e os níveis de proteção dos equipamentos de proteção. Nos estudos que referem concentrações muito baixas não são transmitidos os métodos de obtenção dos mesmos. Foi também possível chegar à conclusão que existem estudos que identificam problemas de saúde e também existem outros estudos que não identificam nenhum problema de saúde quando os trabalhadores ou a população em geral se encontram expostos a baixas concentrações de H<sub>2</sub>S.

### 3 CAPÍTULO III 6 INVESTIGAÇÃO

#### 3.1 ANÁLISE DA EXPOSIÇÃO PROFISSIONAL DOS TRABALHADORES EXPOSTOS AO H<sub>2</sub>S

No funcionamento normal das Estações de Tratamento de Águas Residuais, os seus trabalhadores, no desenvolvimento das suas atividades profissionais, encontram-se expostos a diferentes agentes químicos. É importante ter o conhecimento dos níveis de exposição diários, porque ao longo de um dia de trabalho, a exposição não é constante, existindo, portanto, uma flutuação da concentração de exposição aos gases e vapores.

O objetivo do presente capítulo foi a elaboração do estudo da exposição profissional diária dos trabalhadores que prestam serviço nas ETAR. Foi realizada ainda a comparação da exposição diária com os valores legalmente estabelecidos em Portugal.

Como foi transmitido nos capítulos anteriores, existem inúmeros gases e agentes químicos presentes na atmosfera da ETAR. Um dos gases permanentemente presentes é o H<sub>2</sub>S, porque ele é formado pela decomposição da matéria orgânica, componente esse sempre existente. Conforme referido anteriormente, o H<sub>2</sub>S é um gás tóxico e explosivo. Como medida de segurança, os trabalhadores sempre que se deslocam aos locais onde existe a probabilidade de ocorrência de gases e vapores, principalmente o H<sub>2</sub>S, levam consigo os equipamentos de proteção individual, nomeadamente o Detetor de Gases e Vapores, que é disponibilizado pela empresa. O equipamento em questão realiza a monitorização em contínuo da atmosfera envolvente, de forma a permitir que os trabalhadores não prestem serviço num espaço cuja concentração, pontual, de gases e vapores esteja acima do limite legal atualmente estabelecido em Portugal. Os referidos equipamentos estão equipados com um sistema de *datalogger*, que regista as leituras dos diferentes sensores.

##### 3.1.1 Metodologia adotada

Os trabalhadores que prestam serviço na ETAR do concelho de Valongo, foram convidados a participar no presente estudo, sendo o convite aceite por todos.

Para uma melhor análise da exposição profissional diária, os trabalhadores que prestam serviço na ETAR, e que se encontram expostos ao H<sub>2</sub>S, foram divididos em dois grupos. O primeiro grupo consiste nos trabalhadores que têm uma exposição diária e de forma contínua, que passam a ser designados por **trabalhadores expostos**. O segundo grupo é constituído pelos trabalhadores que têm uma exposição pontual, e que passam a ser designados por **trabalhadores pontualmente expostos**.

Para o grupo de **trabalhadores expostos**, foram considerados os trabalhadores que, no âmbito das suas atividades profissionais, têm que trabalhar diariamente e de forma contínua no recinto da ETAR. Além disso, têm que efetuar trabalhos nos locais e edifícios onde é esperado formar-se  $H_2S$ .

Para o grupo de **trabalhadores pontualmente expostos**, foram considerados os trabalhadores que pontualmente efetuam trabalhos no recinto da ETAR e muito pontualmente se deslocam aos locais e edifícios onde é esperado formar-se  $H_2S$ . Neste grupo estão incluídos os trabalhadores que efetuam a manutenção dos equipamentos eletromecânicos existentes no interior dos edifícios. Considera-se que o tempo de exposição é bastante reduzido e o nível de exposição é residual relativamente ao grupo anterior, porque quando existe a necessidade do presente grupo efetuar trabalhos no interior dos referidos edifícios, os equipamentos eletromecânicos encontram-se habitualmente desligados e o nível de ventilação dos espaços é aumentado, permitindo uma maior renovação do ar no interior dos edifícios.

Perante a descrição efetuada, considera-se que o grupo constituído pelos **trabalhadores expostos**, são o grupo que apresenta uma maior exposição diária ao  $H_2S$ , o que veio a ser confirmado pela análise da exposição diária que seguidamente é abordada.

Para o cálculo da exposição profissional diária, foram analisados os valores registados pelos equipamentos de deteção de gases e vapores, durante toda a jornada de trabalho e ao longo de vários meses. Nos estudos já elaborados não ocorreu o mesmo, por exemplo, no estudo realizado na Noruega foram realizados noventa e três medições distribuídas pela seguinte forma: diferentes estações do ano; das tarefas de trabalho; pessoas; áreas e tamanho das instalações (52). No presente trabalho foram consideradas todas as medições em contínuo, considerando assim existir uma real noção da exposição dos trabalhadores.

Para o cálculo da concentração da exposição profissional diária, foi adotada a metodologia da Norma Portuguesa ó NP EN 689:2008. O estudo foi elaborado baseando-se numa jornada de trabalho contínua de 8 horas de trabalho.

O cálculo da média ponderada de 8 horas pode ser descrito matematicamente pela Equação 3.

Equação 3 ó Cálculo da Exposição MP de 8 horas (1)

$$MP = \frac{\sum c_i t_i}{\sum t_i} = \frac{c_1 t_1 + c_2 t_2 + \dots + c_n t_n}{8}$$

Em que:

$c_1$  é a concentração da exposição profissional;

$t_1$  é o tempo associado à exposição, em horas;

$\sum t_i$  é a duração do turno, em horas

### 3.1.2 Resultados da exposição diária

Conforme descrito nos capítulos anteriores, ambas as ETAR têm um sistema de tratamento de Águas Residuais Domésticas, muito semelhante. Os referidos sistemas de tratamento, produzem e libertam H<sub>2</sub>S. O que difere nas duas ETAR é o sistema de tratamento de lamas. Na ETAR de Ermesinde as lamas são tratadas por uma unidade de desidratação, que apresenta o nome de Centrifugação, conforme evidenciado na Ilustração 22. Na ETAR de Campo as lamas são tratadas por uma tecnologia diferente, através da desidratação mecânica. A desidratação mecânica é constituída por duas unidades de filtro de banda, conforme evidenciado na Ilustração 15. O sistema de funcionamento dos equipamentos de filtros de banda, permite uma maior libertação de H<sub>2</sub>S. Atualmente, o referido sistema não se encontra encapsulado. Toda a produção de H<sub>2</sub>S é libertada diretamente para o interior do edifício. Na ETAR de Ermesinde, o equipamento utilizado já se encontra encapsulado e o H<sub>2</sub>S libertado é encaminhado diretamente para o sistema de desodorização existente. Pela diferença nas duas tecnologias, seria previsível uma maior exposição a H<sub>2</sub>S por parte dos trabalhadores que atuam no edifício de tratamento de lamas localizado na ETAR de Campo.

Foram analisados os dados registados desde o dia 01/01/2016 até ao dia 28/02/2018, permitindo haver uma comparação da evolução dos valores ao longo do tempo. Durante o período em análise, foram recolhidos e tratados mais de 190 000 registos. Devido ao elevado número de registos, não será possível disponibilizá-los na íntegra no presente documento.

De uma maneira geral, os registos indicam valores de concentração de H<sub>2</sub>S muito baixos (< 2 ppm). Foi também possível constatar que não existiu qualquer registo de valor superior ao Valor Limite de Exposição a Curta Duração (30 ppm, conforme indicado pela Portaria 762/2002, de 1 de julho).

Por esse motivo, a análise da exposição de Curta Duração não será tratada em maior detalhe, concluindo-se simplesmente da sua conformidade face ao respetivo VLE.

Para exemplificação dos valores típicos registados e cálculo da exposição diária, considere-se os dados constantes da Tabela 14, relativos à exposição de um dos trabalhadores para o dia 24/05/2017.

Tabela 14 ó Resumo das Exposições a H<sub>2</sub>S registadas para um trabalhador do grupo expostos, no dia 24/05/2017

		Duração (H)	Valor da Exposição (ppm)
Inicial	16:51:05	0,01	1,6
Final	16:51:35		
Inicial	16:56:06	0,01	1,6
Final	16:56:35		
Inicial	16:58:20	0,01	1,6
Final	16:58:50		
Inicial	17:01:20	0,03	1,6
Final	17:03:05		
Inicial	17:05:20	0,05	1,6
Final	17:08:20		
Inicial	17:11:05	0,01	1,6
Final	17:11:35		
Inicial	17:12:50	0,14	1,6
Final	17:21:05		

Cálculo da Exposição MP para o dia 24/05/2017:

$$\text{Exposição Média Ponderada (8horas)} = \frac{0,01 \times 1,6 + (...) + 0,14 \times 1,6}{8}$$

$$\text{Exposição Média Ponderada (8horas)} = 0,05 \text{ ppm}$$

Nos restantes períodos do dia de trabalho não indicados na tabela, o sensor esteve desligado (significando ausência dos locais de formação de H<sub>2</sub>S) ou apresentou valor 0, e foi esse o valor considerado no cálculo da MP. Na verdade, a exposição nesses períodos não é absolutamente zero, pelo que os valores de MP apresentados refletem apenas a exposição nos referidos locais.

O presente raciocínio foi utilizado nos restantes dias de serviço durante o período em análise.

Tal como era esperado, o trabalhador mais experiente na atividade, do grupo dos trabalhadores expostos, e que presta serviço há mais tempo na ETAR de Campo foi aquele que apresentou



valores mais elevados de exposição. É o referido trabalhador que resolve a maior parte dos problemas que surgem no dia-a-dia na ETAR, pelo que apresenta um maior tempo de exposição nos locais de formação de H<sub>2</sub>S. Tendo sido este o cenário mais gravoso encontrado, será feita uma apresentação mais detalhada desta exposição. No anexo I, encontram-se os gráficos referentes à sua exposição diária ao longo de cada um dos meses estudados.

Apresenta-se, na Ilustração 24, um resumo dos dados referentes ao valor de **maior exposição** profissional de média ponderada ao longo dos meses analisados.

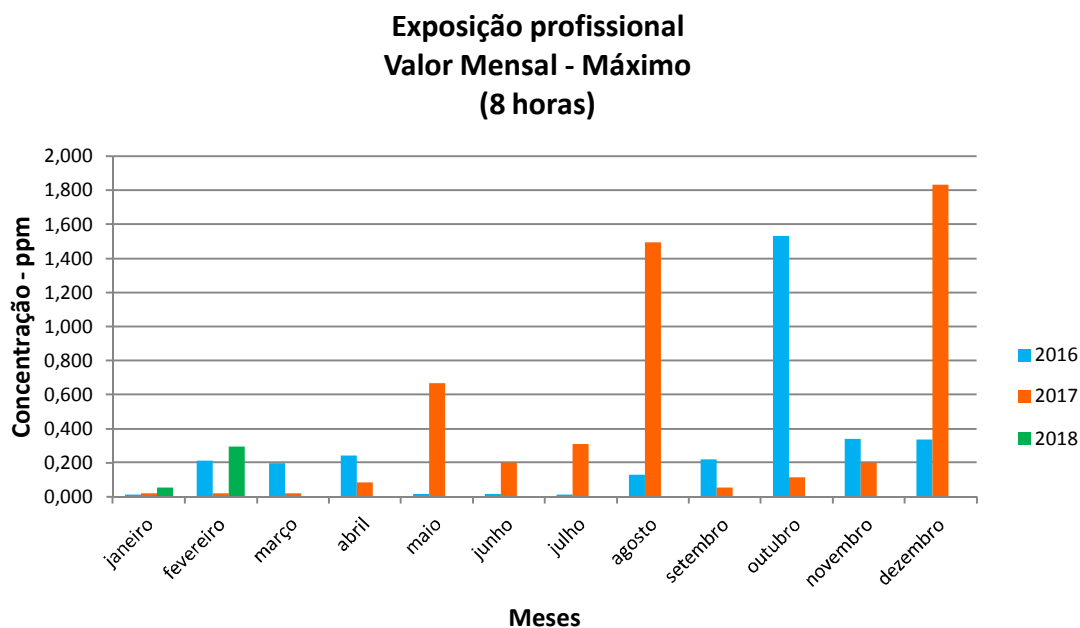


Ilustração 24 ó Resultado da Exposição Média Ponderada ó Valor máximo Mensal

Como é possível verificar na Ilustração 24, os valores máximos mensais de exposição profissional variaram entre 0 e 1,8 ppm, valores bem abaixo do VLE-MP em vigor. O valor máximo foi registado em dezembro de 2017, notando-se uma maior tendência para os valores maiores surgirem na segunda metade do ano. De facto, o valor máximo de exposição verifica-se no último trimestre de cada ano, como podemos confirmar na Ilustração 25. Isso ocorrerá, principalmente, porque o volume da água residual é superior, existindo um maior arrastamento de detritos, provocando um maior número de avarias, fazendo com que a permanência em trabalhos, onde existe libertação de H<sub>2</sub>S seja superior.

Na análise dos dados obtidos, foi possível constatar que durante o ano de 2017 verificaram-se os **maiores máximos de exposição** profissional de média ponderada durante o período em análise, conforme se pode confirmar na Ilustração 26.

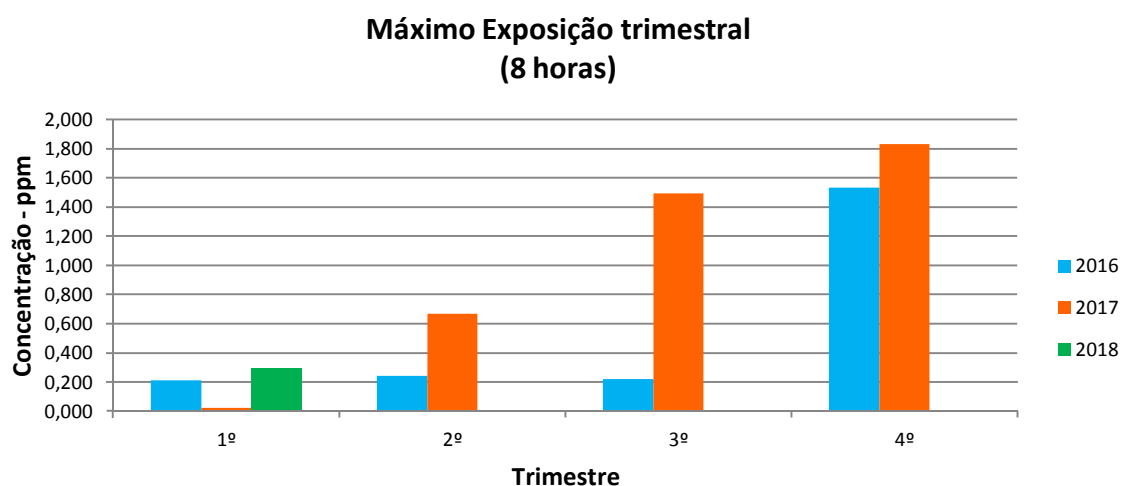


Ilustração 25 ó Resultado da Exposição Média Ponderada ó Valor máximo trimestral

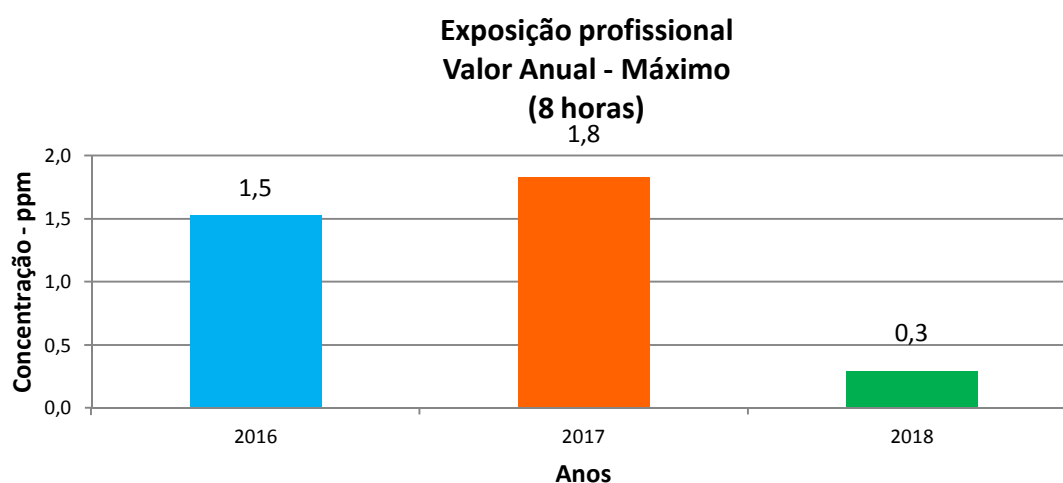


Ilustração 26 ó Resultado da Exposição Média Ponderada ó Valor máximo anual

A análise foi efetuada também em termos de valores médios mensais e anuais. Apresenta-se, na Ilustração 27, o resumo dos dados referentes à **média da exposição** profissional de média ponderada ao longo dos meses analisados. Tal como se verificou para os valores máximos, foi no ano de 2017, que ocorreu a maior exposição profissional média mensal (0,20 ppm) e anual (0,045 ppm), a qual foi superior à do ano de 2016 (0,029 ppm). A média anual em 2018 foi menor (0,019 ppm) mas apenas foi estudado o 1º trimestre.

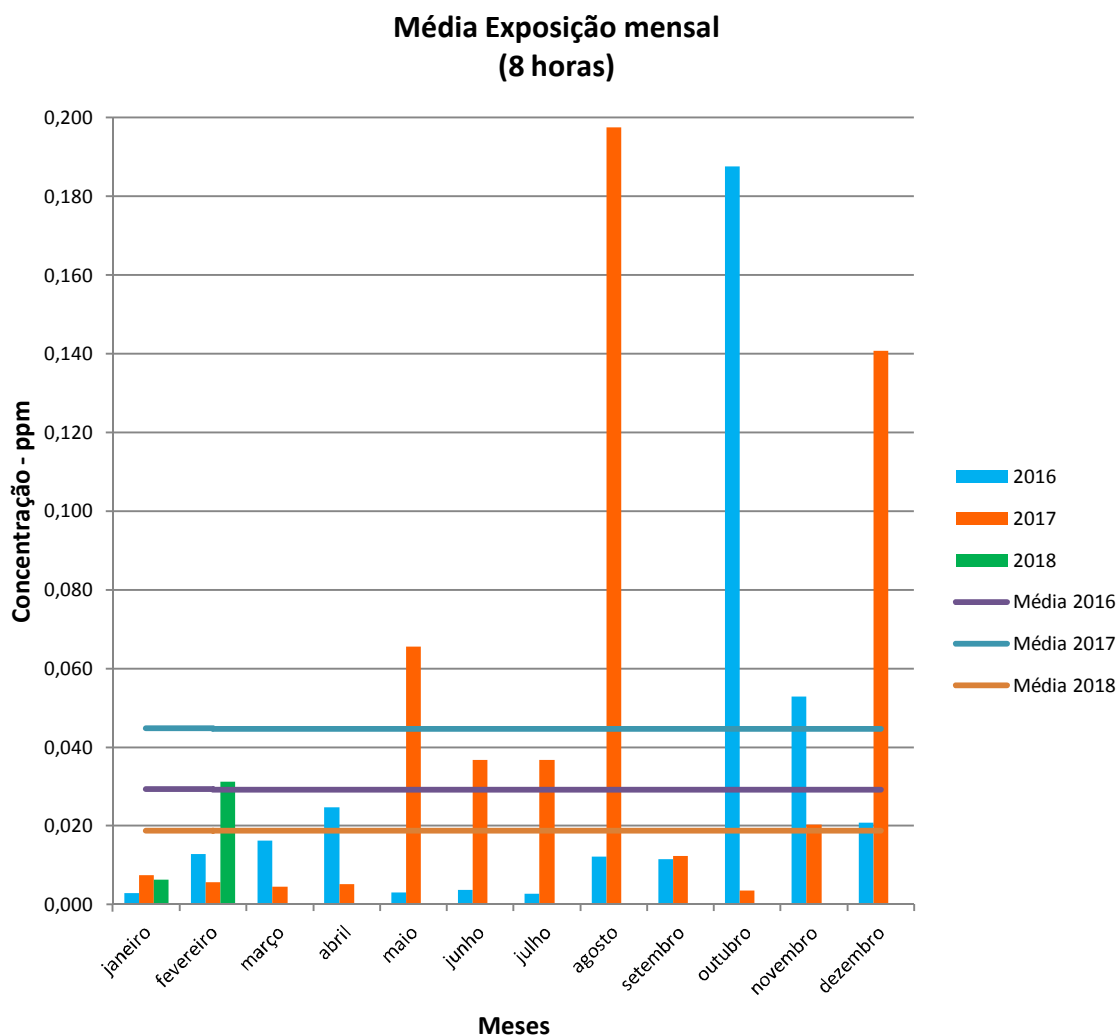


Ilustração 27 ó Resultado da Exposição Média Ponderada ó Valor médio mensal

### 3.1.3 Análise dos Resultados Obtidos

A exposição profissional de média ponderada apresentada foi alcançada recolhendo e trabalhando os valores de exposição durante todo o período de trabalho. Tal permitiu obter a informação completa sobre as variações das exposições dos trabalhadores ao longo do período em análise, nos locais com formação de H<sub>2</sub>S, e ter uma visão do padrão de exposição profissional ao H<sub>2</sub>S.

Com base nos valores apurados, pode-se concluir que os trabalhadores que prestam serviço nas Estações de Tratamento de Águas Residuais Domésticas, conforme seria expectável, apresentam uma exposição profissional ao H<sub>2</sub>S. A referida exposição não é contínua nem constante no tempo. Verificou-se que ao longo dos meses existe uma variação da média ponderada da exposição profissional ao H<sub>2</sub>S. Essa variação é o resultado dos diferentes tipos de trabalhos que são realizados pelos trabalhadores ao longo do ano, por exemplo realização de manutenção de equipamentos;

reparação de avarias; limpezas anuais dos órgãos de tratamento; etc.; e também das variação associadas às fontes de  $H_2S$ , tais como os teores de matéria orgânica.

Como foram estudadas as medições em continuou, foi possível verificar a variação ao longo dos meses da exposição profissional dos trabalhadores, situação que não é possível nos estudos realizados em Portugal e na Noruega.

Durante o tempo em análise não foram registados eventos de maior relevo na gestão e operação das ETAR em questão, ou seja, não ocorreu nenhum episódio de relevo que poderia ter influenciado a exposição profissional dos trabalhadores.

### 3.2 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS SENSORES

Os equipamentos para a detecção de gases tóxicos e inflamáveis encontram-se, geralmente, disponíveis em dois formatos distintos: portátil e fixo. Os equipamentos atualmente utilizados pelos trabalhadores do grupo Be Water são os equipamentos em formato portátil, sendo classificados como equipamentos de proteção individual (EPI). São equipamentos desenvolvidos para informar os trabalhadores sobre os níveis de concentrações existentes na atmosfera de um determinado gás e, principalmente, para emitir um alarme bem audível sempre que seja atingido/ultrapassado um valor pré-definido (10 ppm para o caso do H<sub>2</sub>S). A utilização destes equipamentos é essencial em áreas/edifícios onde a concentração do gás pode ser perigosa para a vida humana, porque é o único meio de monitorização da atmosfera de trabalho de uma forma contínua.

Conforme transmitido anteriormente, a detecção do H<sub>2</sub>S é realizada utilizando sensores eletroquímicos. Os referidos sensores respondem em segundos quando estão expostos ao gás. O desempenho dos equipamentos de detecção de gases poderá ser afetado pelas condições ambientais a que o mesmo está sujeito. A manutenção dos mesmos é de extrema importância, bem como a calibração. Por esse motivo, a calibração deverá ser realizada conforme estabelecido no manual de instruções do fabricante. As calibrações são atualmente realizadas com uma mistura de gás padrão do próprio fabricante do equipamento. O processo encontra-se automatizado, porque é realizado num equipamento designado "Central de Calibração". Na Ilustração 28, é apresentada uma fotografia do equipamento "Central de Calibração" atualmente utilizada no grupo. As calibrações são realizadas com intervalos regulares de 180 dias, existindo um acompanhamento regular do estado de conservação dos equipamentos utilizados pelos trabalhadores.

A informação transmitida pelos detetores de gases foi bastante importante neste trabalho, porque foi com base nas suas leituras que se estimou a exposição dos trabalhadores a H<sub>2</sub>S ao longo de dois anos.

Após análise da informação transmitida pelos detetores de gases, foi possível verificar que os equipamentos registaram valores reduzidos de exposição ao H<sub>2</sub>S. Conforme transmitido anteriormente, os trabalhadores da ETAR, apresentam uma exposição reduzida ao H<sub>2</sub>S.

Recentemente, a ACGIH, atualizou as suas recomendações para os valores limite de exposição ao H<sub>2</sub>S. De 1976 a 2009, a ACGIH, recomendava que o Valor-Limite de Exposição para a média ponderada seria de 10 ppm e o Valor-Limite de Exposição para a curta duração seria de 15 ppm (56). Em 2010, a ACGIH, passou a recomendar que o Valor-Limite de Exposição para a média ponderada seria de 1 ppm e o Valor-Limite de Exposição para a curta duração seria de 5 ppm. Nos Estados Unidos, os valores adotados pela ACGIH, não são limites regulamentares, no entanto, esses valores resultam da recolha de dados científicos ao longo de vários anos sobre os efeitos na

saúde da exposição ao  $H_2S$  e sobre a exposição que todos os trabalhadores podem ter dia após dia, ao longo de uma vida útil de trabalho, sem efeitos para a saúde (56). A referida alteração, levantou questões sobre a precisão dos sensores eletroquímicos, ou seja, existe uma grande preocupação sobre a viabilidade dos sensores quando estão expostos a baixas concentrações de  $H_2S$  (56).

Devido à desconfiança sobre a viabilidade da resposta dos sensores a baixas concentrações e a exposição dos trabalhadores ser, exatamente, a baixas concentrações, foi necessário testar o rigor dos sensores que são utilizados atualmente.

A referida avaliação não foi considerada e realizada em outros estudos, por exemplo em Portugal e na Noruega, que apenas analisaram os valores registados pelos diferentes equipamentos (52) (53).



Ilustração 28 ó Central de Calibração da marca Honeywell ó BW

### 3.2.1 Metodologia adotada

A metodologia adotada consistiu na preparação de atmosferas padrão de  $H_2S$ , em fluxo, recorrendo a um tubo de permeação com uma taxa de libertação de  $H_2S$  certificada (no anexo II, apresenta-se o certificado de calibração do referido tubo). Os tubos de permeação de gases são pequenos tubos ocos, normalmente em teflon, contendo um determinado gás na sua fase líquida sob pressão. A uma determinada temperatura constante, as moléculas do gás ópermeiamõ através da membrana polimérica, com uma taxa de permeação constante, fornecendo assim fluxos contínuos de um determinado gás (57). Com uma temperatura estável, a taxa de libertação é extremamente estável. Por esse motivo, é de extrema importância controlar com bastante precisão a temperatura do tubo. Com um fluxo de gás inerte também controlado, no exterior do tubo de permeação, é possível criar uma mistura de gás conhecida e reprodutível. Na Ilustração 29 é apresentado um esquema de fluxo do tubo de permeação.

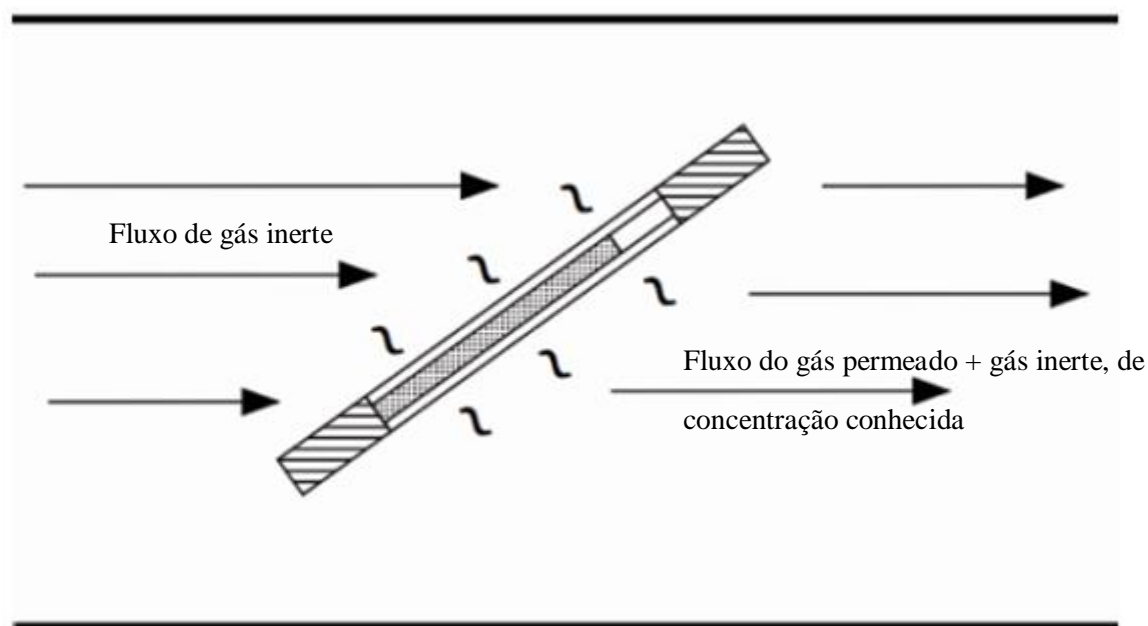


Ilustração 29 ó Esquema de fluxo do tubo de permeação eficaz (57)

Neste sistema é importante que o fluxo de ar seja contínuo sobre o tubo de permeação e que o local da instalação seja limpo e livre de contaminantes. A concentração de H<sub>2</sub>S, em ppm, no fluxo final é obtida de acordo com a Equação 4.

Equação 4 ó Taxa de emissão de H<sub>2</sub>S do tubo de permeação

$$\text{Taxa de emissão (ppm)} = \frac{K_0 \times \text{ng/min}}{F}$$

K<sub>0</sub> ó Característica da permeabilidade da membrana = 0,657;

ng/min ó libertação de H<sub>2</sub>S para uma temperatura de 40°C = 131;

F ó fluxo

Para a realização dos ensaios laboratoriais, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Tubo de Permeação (Ilustração 30) com as seguintes características:
  - Marca ó Kin-Tek;
  - Modelo ó ELSRT2W;
  - Fluido ó  $H_2S$ ;
  - Taxa de libertação ó 131 ng/min (40 °C);
  - Objetivo ó Libertação controlada e com concentração conhecida de  $H_2S$ ;
- Bomba para controlo de fluxo (Ilustração 31) com as seguintes características:
  - Marca ó SKC;
  - Modelo ó 224-PCEX8;
  - Objetivo ó Controlo do fluxo de entrada do ar no sistema de ensaio;
- Sistema de banho termostático (Ilustração 32) com as seguintes características:
  - Marca ó Grant Instruments;
  - Modelo ó KM;
  - Objetivo ó Termostatização do tubo de permeação;
- Condensador (Ilustração 33) de dupla parede com circulação de água na camisa externa, usado como compartimento termostático para a libertação de  $H_2S$ ;
- Termómetro (Ilustração 34) com as seguintes características:
  - Modelo ó TP3001;
  - Objetivo ó Medição da temperatura dentro do condensador;
- Medidor de fluxo primário (Ilustração 35), usado como medidor de fluxo;



Ilustração 30 ó Tubo de permeação



Ilustração 31 ó Bomba para controlo de fluxo





Ilustração 32 ó Sistema de banho de água



Ilustração 33 ó Condensador



Ilustração 34 ó Termómetro



Ilustração 35 ó Medidor de fluxo primário

### 3.2.2 Montagem e teste do sistema de permeação em fluxo

Para a realização das medições em laboratório foi necessário proceder à idealização e montagem do sistema. A montagem final foi definida após o decurso de várias etapas. A primeira etapa consistiu na montagem de um sistema para garantir que o tubo de permeação mantivesse uma temperatura de 40°C. Em primeiro lugar avaliou-se a exatidão do termómetro digital quando colocado à temperatura de  $40,0 \pm 0,1$  °C num forno de um instrumento de cromatografia gasosa. Verificou-se que o termómetro apresentava um desvio de 1,3 °C à temperatura de 40 °C. Entrando em linha de conta com esse facto, ajustou-se em seguida a temperatura do banho termostático por forma a conseguir produzir dentro do condensador uma temperatura constante de 40 °C.

A etapa seguinte consistiu na definição dos valores de fluxo necessários introduzir através do condensador com o tubo de permeação de modo a obter os níveis de concentração de H<sub>2</sub>S pretendidos, tal como explicitado na Tabela 15.

Tabela 15 ó Intervalos dos valores de concentração (c) de H<sub>2</sub>S pretendidos e respetivos fluxos a aplicar, para os estudos da avaliação do desempenho dos sensores

Grupo	Valores de c (ppm)	Valores de fluxo a aplicar (ml/min)
A	$0 < c < 3$	29,67 ó 860,67
B	$3 \leq c < 10$	8,69 ó 29,66
C	$c \geq 10$	0,68

Para a utilização dos fluxos definidos na Tabela 15 foi, numa primeira abordagem, utilizada a bomba de amostragem (Ilustração 31) para introdução do fluxo de ar em contínuo. O fluxo foi regulado através da utilização de um fluxímetro de bolha de sabão (Ilustração 35), o qual se constitui, quando utilizado corretamente, como uma referência primária de medição. Seguidamente foi efetuado o ensaio de estanquicidade do sistema. O referido ensaio consistiu na inserção de um fluxo conhecido numa das extremidades do sistema, seguido da confirmação, na outra extremidade, do fluxo de entrada. Com essa validação foi possível atestar da estanquicidade do sistema implementado.

Passou-se então à preparação dos fluxos com concentração de H<sub>2</sub>S conhecida. Com o sistema descrito anteriormente, e o sensor colocado imediatamente à saída do condensador, verificou-se que o H<sub>2</sub>S só atingia o sensor após > 30 min e de uma forma errática (oscilante), não sendo possível observar o comportamento esperado. O que seria esperado seria que rapidamente o gás chegasse ao sensor, embora só atingisse o valor final depois de um tempo curto de estabilização (tempo necessário para esvaziar o ar inicial ainda sem H<sub>2</sub>S), e depois estabilizasse nesse valor. No entanto são conhecidos (57)(58) outros fatores de retenção do gás libertado, tais como a adsorção às paredes do circuito percorrido ou aos filmes aí formados, tal como é o caso do vapor de água. O vapor de água existente no gás de arrasto pode facilmente adsorver à superfície do vidro no condensador, e, como o H<sub>2</sub>S tem alguma solubilidade em água, contribuir significativamente para o comportamento indesejável que se observou.

Por esse motivo foi necessário repensar a solução adotada. Foi decidida então a utilização de azoto de pureza > 99,99% como gás de arrasto, em substituição do ar, eliminando-se assim a humidade existente no ar. O azoto foi introduzido através do sistema de abastecimento existente no laboratório, e o seu fluxo simplesmente regulado pela válvula de bancada e medido com rigor através do fluxímetro de bolha de sabão. No entanto, constatou-se que esta medida não foi suficiente para obviar o problema.

Resolveu-se então aplicar outra estratégia, concretamente, inativar quimicamente a superfície de vidro do condensador, a qual, mesmo seca, contém grupos funcionais polares (Si-OH, -Si-O-Si-) com potencial de interação com o H<sub>2</sub>S. A referida inativação foi realizada através do processo químico de silanização do vidro, de acordo com o procedimento descrito em (59). Após esta alteração foi efetuado um novo teste, no qual as leituras do sensor já foram estáveis e consideradas dentro dos limites espectáveis. Por esse motivo a montagem do sistema foi considerada finalizada, encontrando-se este pronto para dar início aos testes dos sensores. Apresenta-se na Ilustração 36, a montagem do sistema final.



Ilustração 36 ó Sistema implementado com o Tubo de permeação

### 3.2.3 Resultados dos Ensaios Laboratoriais

Após validação do sistema de ensaio, deram-se início aos ensaios laboratoriais.

Conforme transmitido anteriormente, os ensaios foram realizados tendo em atenção os níveis de exposição em que os trabalhadores estão expostos e os níveis de exposição permitidos pela legislação. Foram seleccionados os presentes níveis, porque seria bastante importante existir a noção dos valores reais de exposição e principalmente qual o comportamento e desvios que os sensores apresentam nas leituras reais de exposição.

Os dados foram agrupados em três grupos, conforme identificado na Tabela 15.

Apresenta-se na Ilustração 37, um resumo dos resultados obtidos para o intervalo do Grupo A.

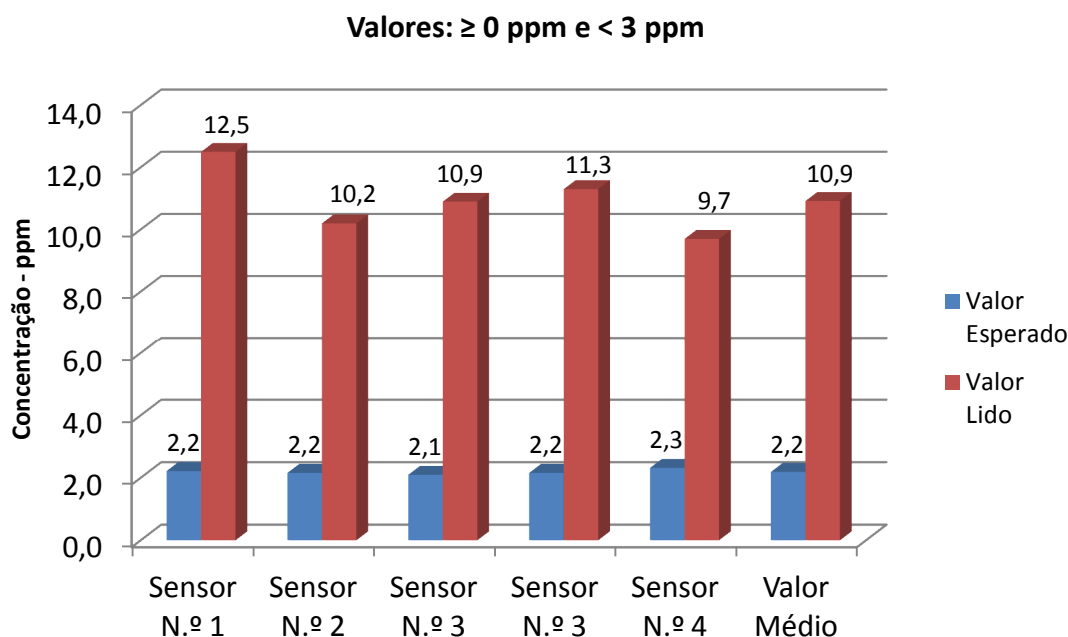


Ilustração 37 ó Valores da concentração de H<sub>2</sub>S registados pelos sensores no intervalo  $\times 0$  ppm e  $< 3$ ppm

No presente estudo foram avaliados quatro sensores. Os sensores selecionados encontram-se em perfeito estado de funcionamento e foram calibrados, em datas distintas, dentro das especificações do fabricante. Na data dos ensaios laboratoriais, os sensores apresentavam uma idade média de 3 anos em utilização. O sensor n.º 3 é o sensor com mais tempo de utilização, na ordem dos 5 anos e o sensor n.º 2 é o sensor mais recente, na ordem de menos de 1 anos de utilização. Os sensores estiveram expostos a concentrações muito próximas, entre 2,1 e 2,3 ppm. Após a exposição ao H<sub>2</sub>S, foram analisados os registos dos referidos sensores. No apuramento dos resultados obtidos, foi possível constatar que todos os sensores apresentaram uma leitura muito acima do valor de exposição. Em média os equipamentos registaram uma leitura de 10,9 ppm, como podemos verificar na Ilustração 37. O sensor n.º 3, registou uma leitura de 11,3 ppm, correspondente à leitura máxima registada no presente ensaio. No sentido inverso, o sensor N.º 4 registou o valor mínimo no presente ensaio, ou seja, 9,7 ppm. Das leituras registadas, podemos analisar que em média, os quatro sensores que foram expostos ao H<sub>2</sub>S, indicaram valores por excesso, de 8,7 ppm em média, em relação ao valor considerado real.

Apresenta-se na Ilustração 38, um resumo dos resultados obtidos para o intervalo do Grupo B, com os mesmos sensores.

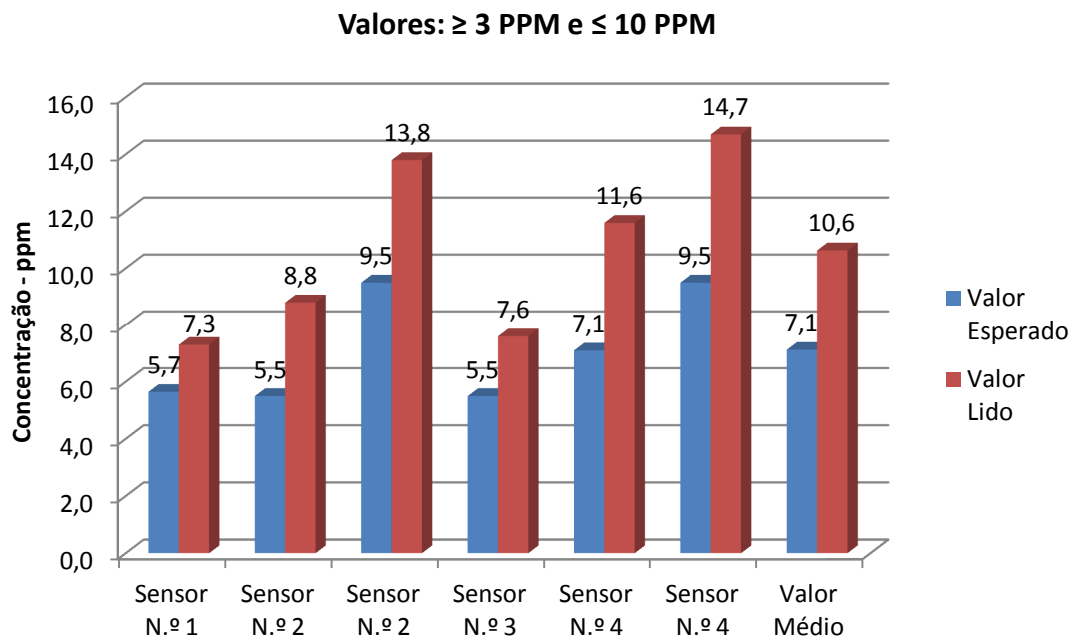


Ilustração 38 ó Valores da concentração de H<sub>2</sub>S registados pelos sensores no intervalo  $\times 3$  ppm e  $\leq 10$  ppm

Neste caso, os sensores foram expostos a concentrações entre 5,5 e 9,5 ppm (valor médio de 7,1 ppm). No apuramento dos resultados obtidos, foi possível constatar que todos os sensores apresentaram uma leitura acima do valor de exposição. Em média os equipamentos registaram uma leitura na ordem dos 10,6 ppm, como podemos verificar na Ilustração 38. O sensor n.º4, registou uma leitura de 14,7 ppm, correspondente a leitura máxima registada no presente ensaio. No sentido inverso, o sensor N.º 1 registou o valor mínimo no presente ensaio, ou seja, 7,3 ppm. Das leituras registadas, podemos analisar que, em média, os quatro sensores que foram expostos ao H<sub>2</sub>S, apresentaram um registo excessivo entre 29% e 63%. Podemos concluir que as medições já foram mais próximas do valor esperado em comparação aos valores obtidos pelo Grupo A.

No caso do Grupo C ( $c > 10$  ppm), os 4 sensores foram submetidos a concentrações de H<sub>2</sub>S que se compreenderam entre 14,3 e 26,8 ppm, tal como se observa na Ilustração 39.

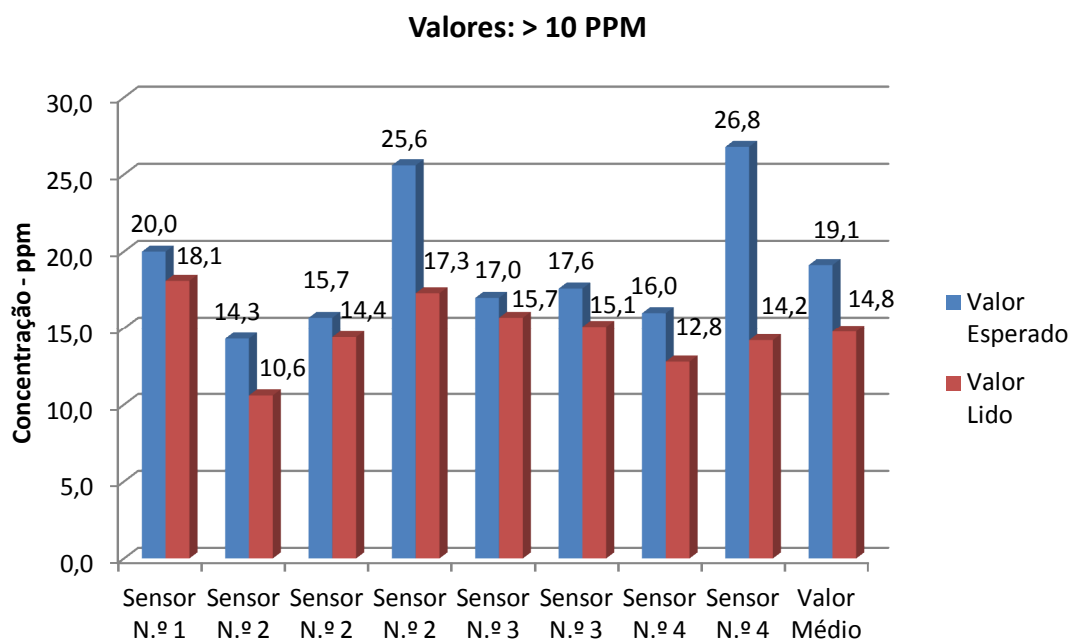


Ilustração 39 ó Valores da concentração de H<sub>2</sub>S registados pelos sensores no intervalo > 10ppm

No apuramento dos resultados obtidos, foi possível constatar que todos os sensores apresentaram uma leitura abaixo do valor de exposição. Das leituras registadas, podemos analisar que em média, os quatro sensores que foram expostos ao H<sub>2</sub>S, obtiveram um registo de leitura inferior ao valor real de exposição na ordem dos 4,3 ppm em relação ao valor real de exposição. Das leituras registadas, podemos analisar que, em média, os quatro sensores que foram expostos ao H<sub>2</sub>S, apresentaram um registo inferior ao valor esperado entre 8% e 89%. Podemos concluir que os resultados das medições dos sensores para grandes concentrações são inferiores aos valores esperados.

### 3.3 ANÁLISE DA CAPACIDADE DE RETENÇÃO DOS FILTROS

Em virtude da principal via de exposição ao H<sub>2</sub>S ocorrer por inalação, torna-se vital proteger essa via. Conforme referido anteriormente, os trabalhadores das ETAR, no âmbito da sua atividade profissional, utilizam vários equipamentos de proteção individual, sendo um deles a máscara de proteção com filtros (de utilização obrigatória nos locais de formação de H<sub>2</sub>S). Atualmente os trabalhadores têm à sua disposição dois tipos de máscaras, sendo que a maioria dos trabalhadores utiliza a meia máscara, Ilustração 40, em detrimento da máscara completa, Ilustração 41.

A meia máscara é particularmente adequada em situações em que não é necessária a proteção para os olhos ou onde a perigosidade da atmosfera de trabalho pode permitir o uso de óculos em separado. Em comparação com a máscara completa, a meia máscara é uma solução mais leve e que requer menos manutenção.

Tipos de máscaras existentes



Ilustração 40 é Meia máscara



Ilustração 41 é Máscara completa

A máscara é constituída por filtros de proteção, existindo atualmente no mercado uma vasta gama de filtros. Os filtros podem conferir diferentes graus de proteção e, por esse motivo, é necessário escolher o filtro mais indicado para a exposição aos gases e vapores a que os trabalhadores se encontram expostos. Ou seja, o filtro deverá ser escolhido consoante o (s) contaminante (s) existente (s) na atmosfera de trabalho.

Atualmente os filtros apresentam diversas classificações. A classificação dos filtros é feita de acordo com o tipo de contaminante para o qual o filtro é adequado, sendo atribuído um código de cores. No caso do  $H_2S$ , o filtro recomendado será um filtro combinado de A1B1E1K1. Na Tabela 16, são apresentadas as suas características.

Tabela 16 ó Características do filtro A1B1E1K1 (60)

Filtro Combinado (A1B1E1K1)				
Tipo de Filtro	A1	B1	E1	K1
Código de Cor	Castanho	Cinzentos	Amarelo	Verde
Proteção	Gases e Vapores orgânicos (ponto de ebulição > 65 °C)	+ Gases e Vapores inorgânicos, exemplo, cloro, sulfureto de hidrogénio, cianeto de hidrogénio	+ Dióxido de enxofre, cloreto de hidrogénio e outros gases e vapores ácidos	+ Amoníaco e derivados orgânicos de amoníaco
Eficiência para partículas	Filtro de baixa eficiência	Filtro de baixa eficiência	Filtro de baixa eficiência	Filtro de baixa eficiência

### 3.3.1 Cálculo do nível de proteção prévia dos filtros

As máscaras utilizadas funcionam por pressão negativa, ou seja, a ação filtrante encontra-se dependente da ação respiratória do trabalhador, que obriga à passagem do ar contaminado pelo filtro.

Os filtros de proteção utilizados têm associado um prazo de validade que diz respeito ao período durante o qual o produto deve permanecer embalado.

Após início da utilização do filtro o seu tempo de vida depende do caráter reutilizável ou não dos filtros, do seu estado de conservação e da utilização que lhe é dada. Por recomendação do fabricante, os filtros que são utilizados pelos trabalhadores têm um prazo validade de seis meses de utilização, após abertura da embalagem.

Os filtros de gases e vapores poderão conferir diferentes proteções a diferentes tipologias de contaminantes gasosos da atmosfera de trabalho. Os filtros são agrupados em 3 classes, consoante a sua capacidade (classe 1, 2 e 3) filtração, ou seja, a quantidade de gás ou vapores que o filtro consegue reter.



Para uma adequada seleção do conjunto máscara + filtros deverá ser considerado o Fator de Proteção Nominal, que deverá ser comparado com o Nível de Proteção Necessária, que expressa a relação entre as concentrações dos contaminantes medidas nos locais de trabalho e os VLE aplicáveis a cada contaminante.

O Fator de Proteção Nominal é o nível teórico de proteção de uma máscara baseado em resultados de laboratório. Calcula-se dividindo 100 pelo valor de fuga total para o seu interior máximo (%). O presente valor encontra-se estabelecido nas normas técnicas. O valor do Fator de Proteção Nominal resulta, portanto, de medições realizadas em laboratório mediante uma sequência de ensaios reproduzíveis que tentam simular situações reais com utilizadores (60).

As avaliações quantitativas da atmosfera de trabalho permitem determinar o nível de concentração dos contaminantes químicos a que os trabalhadores se encontram expostos para um período de 8 horas diárias, de forma a permitir a comparação com o valor limite de exposição.

O nível de Proteção Necessária é dado pela Equação 5.

Equação 5 ó Cálculo do Nível de Proteção Necessária (60)

$$\text{Nível de Proteção Necessária} = \frac{\text{Concentração do contaminante}}{\text{VLE do contaminante}}$$

- Concentração do Contaminante ó Concentração medida do contaminante em análise na atmosfera do posto de trabalho;
- VLE do Contaminante ó Valor Limite de Exposição do contaminante em análise;

Apresenta-se na Tabela 17, encontram-se os Fatores de Proteção Nominal para os gases e vapores.

Tabela 17 ó Níveis de Proteção Nominal para Gases e Vapores (60)

Fator de Proteção Nominal ó Gases e Vapores		
	Meia Máscara	Máscara completa
Gás x P1	4	5
Gás x P2	12	16
Gás x P3	48	1000

O sistema selecionado (Máscara + Filtro) deverá ter um Fator de Proteção Nominal superior ao nível de proteção necessário. Para o cálculo da proteção necessária foi adotada uma postura

conservadora. Por esse motivo, considerou-se que o valor máximo de exposição média ponderada dos trabalhadores será de 10 ppm (VLE-MP ó 10 ppm, conforme indicado pela Portaria 762/2002, de 1 de julho).

Para o cálculo do fator de proteção, foram considerados quatro cenários distintos:

- **Cenário 1** ó Considerando uma postura conservadora. Considera-se o VLE de Curta Duração previsto na Portaria 762/2002, de 1 de julho ó 30 ppm;
- **Cenário 2** ó Considera-se o VLE de média ponderada a 8 horas previsto na Portaria 762/2002, de 1 de julho ó 10 ppm;
- **Cenário 3** ó Considera-se o VLE de média ponderada a 8 horas previsto no Decreto-Lei n.º 24/2012, de 6 de fevereiro ó 5 ppm;
- **Cenário 4** ó Considera-se o VLE de média ponderada a 8 horas previsto na NP1796 ó Versão de 2014 ó 1 ppm;

Apresentam-se na Tabela 18 os resultados da aplicação da Equação 5, relativamente ao cálculo do fator de proteção para os cenários previstos.

Tabela 18 ó Resultado dos fatores de proteção para diferentes cenários

Cenário	Concentração do contaminante (ppm)	VLE do Contaminante (ppm)	Fator de Proteção
1	10	30	0,33
2	10	10	1
3	10	5	2
4	10	1	10

Da análise efetuada à Tabela 18 verifica-se que o fator de proteção para os cenários 1, 2 e 3 é inferior a 4. Podemos concluir que a meia máscara atualmente utilizada (P1) pelos trabalhadores seria adequada para os referidos cenários.

Se estivesse em vigor em Portugal o VLE que atualmente vigora nos EUA (1 ppm), e que é o recomendado pela NP 1796, versão de 2014, seria necessário aumentar o fator de proteção dos filtros. Por exemplo, poderia ser utilizado um filtro com a seguinte combinação: A2B2E2K2P3, situação que já dava cumprimento ao cenário 4.

Obviamente, o que foi descrito atrás representa um mero exercício focado na eficiência que teria determinado filtro em circunstâncias bastante conservadoras (exposição contínua a 10 ppm de H<sub>2</sub>S), como se depreende da caracterização da exposição profissional apresentada em 5.1. Se este tipo de exposição viesse a ser verificado, haveria seguramente que tomar medidas de engenharia ou organizacionais que levassem à redução da exposição, antes de se equacionar equipamentos de proteção respiratória mais eficazes.

### 3.3.2 Análise laboratorial dos filtros

Esporadicamente os trabalhadores têm relatado que sentem o odor de H<sub>2</sub>S no interior das máscaras, apesar dos filtros estarem dentro do tempo expetável de vida útil. Por esse motivo, considerou-se uma mais-valia a avaliação da capacidade de retenção dos filtros em laboratório.

Na secção anterior foram apresentadas características a nível da proteção teórica proporcionada pelos filtros de tipo P1, utilizados neste trabalho. Com o presente ensaio pretendeu-se constatar na prática a capacidade de retenção dos filtros quando expostos ao H<sub>2</sub>S. O ensaio proposto foi realizado num laboratório da Faculdade de Ciência da Universidade do Porto.

Para a realização do referido ensaio foram seleccionados quatro filtros:

- Filtro novo (embalagem aberta momentos antes da realização do ensaio);
- Filtro fora da embalagem mas sem utilização;
- Filtro com 3 meses de utilização na ETAR;
- Filtro com 6 meses de utilização na ETAR.

Para a realização do ensaio, foi necessário garantir que o fluxo injetado no sistema tivesse a capacidade de passar rapidamente através do filtro. O facto de os fluxos utilizados no tubo de permeação serem bastante reduzidos, inviabilizou a sua utilização. Por esse motivo, foi utilizada a garrafa de gás padrão da ãCentral de Calibraçãoã dos detetores de gases. A garrafa seleccionada tem uma capacidade de 58 litros e é constituída pelos seguintes gases entre outros: CH<sub>4</sub> (2.2%), O<sub>2</sub> (18.0%), H<sub>2</sub>S (25ppm), CO (100ppm), no anexo III encontra-se o certificado de calibração da referida garrafa. Por abertura da respetiva válvula obtém-se um fluxo na ordem dos 0,5 litros por minuto.

Para realizar o referido teste, foi necessária a construção de um sistema que assegurasse que o fluxo do H<sub>2</sub>S passava pelo filtro sem fugas. Foi utilizada uma caixa de eletricidade com proteção IP55.

As adaptações consistiram em garantir que a mesma era estanque e que o ar passava obrigatoriamente pelo filtro conforme é possível verificar nas Ilustração 42 e Ilustração 43. Foi confirmada a estanquicidade do sistema pela medição do fluxo à entrada que era igual ao fluxo de saída. No interior da caixa, foi criado um sistema que permitisse o correta conexão entre a caixa e o filtro, conforme é possível verificar nas Ilustração 44 e Ilustração 45.

#### Aspeto da caixa criada para testar os filtros



Ilustração 42 ó Caixa para testar filtro ó Entrada de Ar



Ilustração 43 ó Caixa para testar filtro ó Saída de Ar



Ilustração 44 ó Caixa para testar filtro ó Interior sem filtro



Ilustração 45 ó Caixa para testar filtro ó Interior com filtro

Apresenta-se na Ilustração 46 o esquema de montagem do ensaio laboratorial.



Ilustração 46 ó Montagem do ensaio laboratorial dos filtros

### 3.3.3 Resultados dos Ensaios Laboratoriais e sua análise

Após a montagem do sistema (Gás padrão + Caixa + Detetor), foi injetado o gás padrão para o interior da caixa para a estabilização de leitura dos detetores.

Foi montado o sistema final (Gás padrão + Caixa + Filtro + Detetor) e foram testados os quatro filtros. O resultado foi o mesmo para todos. Todos os filtros, independentemente do tempo de utilização dos mesmos, não permitiram a passagem de H<sub>2</sub>S em quantidade detetável pelos sensores.

O filtro com proteção 4 deveria permitir a passagem de algum H<sub>2</sub>S, mas os filtros testados tiveram a capacidade de reter o H<sub>2</sub>S a uma concentração de 25 ppm. Apesar de ser um teste rápido, este foi realizado a um fluxo relativamente elevado (0,5 l/min), sendo importante para verificar se existiriam diferenças entre os filtros novos e os filtros já utilizados. Considera-se, assim, que foi obtida uma boa indicação sobre a capacidade de retenção dos filtros. O teste durou apenas cinco minutos por filtro, devido ao preço elevado do gás padrão utilizado.



### 3.4 ANÁLISES CLÍNICAS

Como complemento ao estudo da exposição profissional de média ponderada dos trabalhadores da ETAR, da avaliação do desempenho dos sensores e da análise de retenção dos filtros utilizados, resolveu-se solicitar aos trabalhadores das ETAR a realização de análises de determinados parâmetros clínicos que se consideraram relevantes no contexto de exposição a H<sub>2</sub>S. Para tal, foi necessário proceder à colheita de sangue e urina de cada um dos trabalhadores. Existem poucas informações sobre o efeito crónico da exposição a longo prazo aos níveis ambientais de H<sub>2</sub>S no perfil hematológico (55). Antes da realização das colheitas foi solicitado um parecer à Comissão de Ética da Universidade do Porto, tendo o mesmo sido Favorável (Report N.º 37/CEUP/2017). Todos os trabalhadores que participaram no estudo foram voluntários. Encontra-se no anexo IV o modelo de Consentimento Informado que foi assinado.

Para a elaboração do estudo foram criados dois grupos distintos. O Grupo A ó Trabalhadores Expostos no âmbito da sua atividade profissional ao H<sub>2</sub>S e o grupo B ó Trabalhadores não expostos no âmbito da sua atividade profissional ao H<sub>2</sub>S. O grupo B foi considerado o grupo de controlo do grupo A, no qual se consideraram-se dois subgrupos: o subgrupo A1 ó Trabalhadores expostos diariamente e o subgrupo A2 ó trabalhadores expostos pontualmente. Na Tabela 19, encontra-se a definição e dimensão dos diferentes grupos de estudo.

Tabela 19 ó Designação dos grupos para a realização das análises clínicas

Nome do Grupo	Designação	N.º Trabalhadores
A1	Trabalhadores expostos diariamente no âmbito das suas atividades profissionais ao H <sub>2</sub> S	7
A2	Trabalhadores expostos pontualmente no âmbito das suas atividades profissionais ao H <sub>2</sub> S	7
B	Trabalhadores não expostos no âmbito da sua atividade profissional ao H <sub>2</sub> S	13

O número de trabalhadores envolvidos é relativamente pequeno para um estudo de âmbito clínico. Apesar de todos os trabalhadores desta empresa terem participado, como não foi possível expandir o estudo a mais empresas, quaisquer conclusões que possam ser tiradas serão apenas válidas para

esta empresa em concreto, não podendo ser extrapoláveis para todo o setor de atividade, tal como no caso da avaliação da exposição profissional.

### 3.4.1 Metodologia adotada

O termo biomarcador refere-se a um indicador mensurável de um processo patogénico, seja de uma doença ou da exposição a um determinado produto. Os biomarcadores podem ser medidos quantitativamente em matrizes biológicas, por exemplo na urina. Através de alguns biomarcadores podemos prever a dose que um determinado indivíduo foi exposto (61). Contudo, os resultados também podem evidenciar a existência de outros problemas, cuja causa, pode não estar ligada diretamente com a exposição de um determinado produto. Por exemplo, fumar, que poderá influenciar gradualmente o desenvolvimento de determinados efeitos secundários que nada têm a ver com a exposição a algum produtos (61).

Na Ilustração 47, é apresentada a via metabólica do  $\text{H}_2\text{S}$

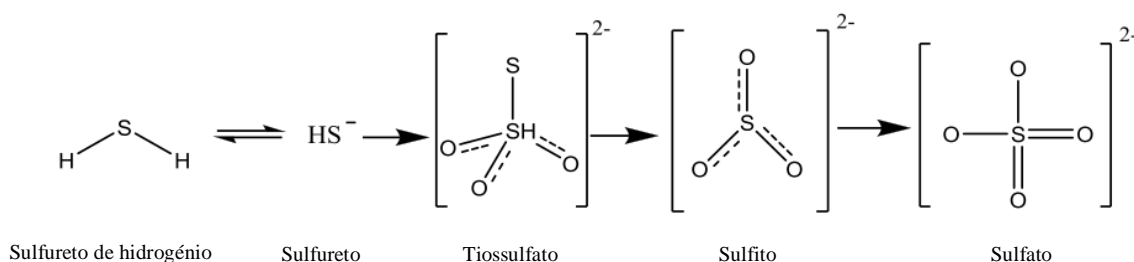


Ilustração 47 a Via metabólica do sulfureto de hidrogénio (61)

Potenciais biomarcadores de exposição ao  $\text{H}_2\text{S}$  são a sulfemoglobina no sangue e o tiosulfato na urina. A sulfemoglobina é uma condição rara que pode resultar da exposição a qualquer substância que contenha átomos de enxofre com a capacidade de se ligar à hemoglobina (62). O enxofre pode-se ligar ao anel porfirínico da biomolécula de hemoglobina, para formar a sulfemoglobina. (62). A sulfemoglobina é irreversível, com a duração de vida dos eritrócitos, e não pode transportar oxigénio (62). A principal via metabólica para o  $\text{H}_2\text{S}$  no corpo envolve a formação de sulfato, cuja eliminação é efetuada através da urina na forma de tiosulfato (63). O tiosulfato tem sido relatado como um biomarcador útil para a determinação da exposição ao  $\text{H}_2\text{S}$  em elevadas concentrações (64) (65).

Em virtude de se tratarem de amostras de produtos biológicos (sangue e urina), os ensaios não puderam ser realizados no laboratório da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, porque o mesmo não é vocacionado para tratar esse tipo de amostras. Por esse motivo, foi decidido subcontratar uma empresa externa. As determinações de sulfemoglobina e tiosulfato, não



são rotineiras em Portugal, principalmente a primeira. Encontrou-se uma empresa que se disponibilizou para a realização dos parâmetros solicitados, tendo informado que iria subcontratar um laboratório estrangeiro certificado.

Para além da sulfemoglobina, requisitou-se a análise de outras formas de hemoglobina que, embora não constituam biomarcadores de exposição a H<sub>2</sub>S, podem ajudar a identificar a exposição a outros contaminantes, tais como o CO. Uma delas foi a própria hemoglobina na sua forma dominante. É a proteína responsável pelo transporte de gases (oxigénio (O<sub>2</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO) e óxido nítrico (NO)) e nutrientes na circulação sanguínea (66). Os valores de referência foram definidos entre 14 e 18 g/dl. A carboxihemoglobina é formada pela ligação do monóxido de carbono, constituindo um biomarcador de envenenamento por este composto. A Organização Mundial da Saúde indica que os níveis fisiológicos normais de não-fumadores são < 2 % da hemoglobina total e os dos fumadores < 10% da hemoglobina total (67). A metahemoglobina é formada pela oxidação da hemoglobina ferrosa (Fe<sup>2+</sup>) para Hemoglobina férrica (Fe<sup>3+</sup>). Normalmente 2 a 3% da hemoglobina é oxidada diariamente a metemoglobina por ação de fármacos oxidantes ou toxinas. Na sua forma congênita provém de anormalidades na hemoglobina, como hemoglobina M (substituição histadina para tirosina) (68). O valor de referência foi definido abaixo de 1,5 % de hemoglobina total (69).

As colheitas da urina e sangue dos voluntários do referido estudo, foram realizadas na instalação ETAR de Campo logo pela manhã. Os voluntários encontravam-se em jejum. Os resultados obtidos foram apresentados um mês após a realização da referida colheita.

O banco de dados foi elaborado utilizando-se o aplicativo Microsoft Office Excel. Este foi disponibilizado apenas ao autor da tese e seu orientador, sendo garantido o máximo de confidencialidade e sigilo dos mesmos.

No processo de análise dos dados obtidos foi necessário recorrer a testes estatísticos, de forma a poder comparar entre os resultados obtidos para os diferentes grupos de exposição. Optou-se pela análise de variância (ANOVA) no sentido de determinar a eventual existência de diferenças significativas entre os resultados obtidos para os vários grupos de trabalhadores. A ANOVA assenta no pressuposto de que os vários conjuntos de valores em comparação provêm de distribuições normais, independentes entre si, e para as quais se observa homogeneidade de variância (variâncias estatisticamente indistintas). Assim começou-se por considerar distribuições normais, e aplicou-se aos vários conjuntos de dados o teste de Grubbs (grau de confiança 95%) com o objetivo de identificar possíveis elementos anómalos (outliers) da distribuição normal (70). O seu aparecimento poderá ter diversos motivos. Por exemplo: característica genética rara, um estilo de vida incomum, ou inclusivamente um erro laboratorial (embora pouco provável no caso de laboratório certificado) (70). Em seguida confirmou-se a validade da assunção de

normalidade através do teste de Kolmogorov-Smirnov, confirmou-se a homogeneidade de variância (teste de Levenes) e finalmente executou-se a ANOVA.

### 3.4.2 Resultados das análises clínicas

#### Sulfemoglobina

No seguimento das análises realizadas, apresenta-se na Tabela 20, os resultados globais referentes ao biomarcador ó sulfemoglobina nos três grupos de trabalhadores. Como é possível verificar na referida tabela todos os trabalhadores apresentam um resultado negativo. Ou seja, o valor encontra-se abaixo do limite de detecção do método utilizado pelo laboratório.

Tabela 20 ó Sulfemoglobina ó Valores globais obtidos pelas análises clínicas

Biomarcador ó sulfemoglobina		
Grupo	Referência	Resultado (%)
A1	A1_1	negativo
	A1_2	negativo
	A1_3	negativo
	A1_4	negativo
	A1_5	negativo
	A1_6	negativo
	A1_7	negativo
A2	A2_1	negativo
	A2_3	negativo
	A2_4	negativo
	A2_5	negativo
	A2_6	negativo
	A2_7	negativo
	A2_8	negativo
B	B2	negativo
	B3	negativo
	B4	negativo
	B5	negativo
	B6	negativo
	B8	negativo
	B9	negativo
	B10	negativo
	B11	negativo
	B12	negativo
	B13	negativo
	B14	negativo
	B15	negativo

## Tiosulfato

No seguimento das análises realizadas, apresenta-se na Tabela 21, os resultados globais referente ao biomarcador ó tiosulfato dos três grupos de trabalhadores. Como é possível verificar na referida tabela todos os trabalhadores apresentam um resultado negativo. Ou seja, o valor encontra-se abaixo do limite de deteção do método utilizado pelo laboratório.

Tabela 21 ó Tiosulfato ó Valores globais obtidos pelas análises clínicas

Biomarcador ó tiosulfato		
Grupo	Referência	Resultado (µg / ml)
A1	A1_1	negativo
	A1_2	negativo
	A1_3	negativo
	A1_4	negativo
	A1_5	negativo
	A1_6	negativo
	A1_7	negativo
A2	A2_1	negativo
	A2_3	negativo
	A2_4	negativo
	A2_5	negativo
	A2_6	negativo
	A2_7	negativo
	A2_8	negativo
B	B2	negativo
	B3	negativo
	B4	negativo
	B5	negativo
	B6	negativo
	B8	negativo
	B9	negativo
	B10	negativo
	B11	negativo
	B12	negativo
	B13	negativo
	B14	negativo
	B15	negativo

## Hemoglobina

No seguimento das análises realizadas, apresenta-se na Tabela 22, os resultados globais referente a Hemoglobina dos três grupos de trabalhadores.

Tabela 22 ó Hemoglobina ó Valores globais obtidos pelas análises clínicas

Grupo	Referência	Resultado (g/dl)	Hemoglobina					
			outliers	Média	Desvio Padrão	N.º Elementos	Valor Mínimo	Valor Máximo
A1	A1_1	14,8						
	A1_2	15,7						
	A1_3	15,1						
	A1_4	15		14,8	0,7	7	13,4	15,7
	A1_5	13,4						
	A1_6	14,3						
	A1_7	15						
A2	A2_1	17,2						
	A2_3	15,7						
	A2_4	16						
	A2_5	15,1		15,4	1,0	7	14,3	17,2
	A2_6	14,3						
	A2_7	14,6						
	A2_8	14,7						
B	B2	13,9						
	B3	14,6						
	B4	15,7						
	B5	16,3						
	B6	16,1						
	B8	13,3						
	B9	16		15,2	1,2	13	13,3	17,3
	B10	14,4						
	B11	15						
	B12	14,7						
	B13	16						
	B14	17,3						
	B15	13,7						

Aos valores apurados e registados na Tabela 22, foi realizado o teste de Grubbs de forma independente para cada grupo em análise.

### Hemoglobina ó Grupo A1

Com referência ao grupo A1, não existe nenhum dado considerado *outliers*, ou seja, foi considerado que todos os dados são consistentes, com uma probabilidade de 95%.

Conforme verificado na Ilustração 48, grande parte dos trabalhadores do grupo A1, encontram-se dentro dos valores de referência. Existindo um trabalhador que apresenta o valor da hemoglobina um pouco abaixo do normal, o que geralmente não é causa de preocupação. Por exemplo, é comum as mulheres grávidas apresentarem valores de hemoglobina um pouco abaixo do normal (71).

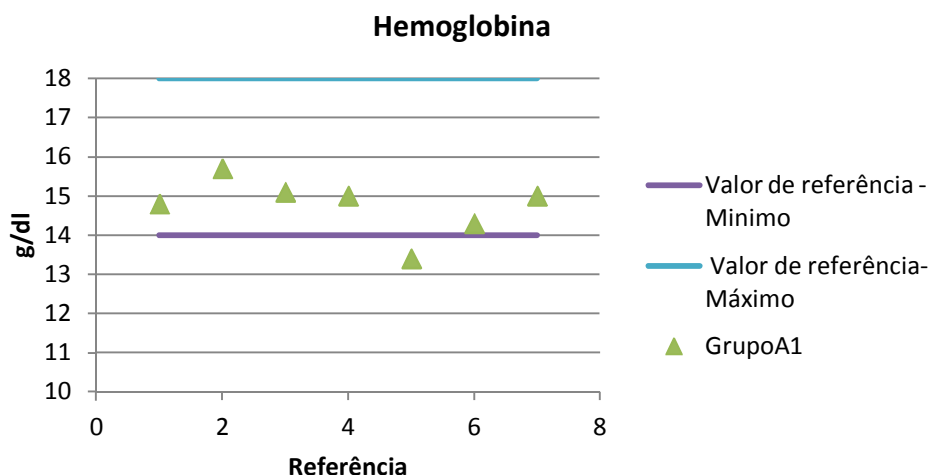


Ilustração 48 ó Hemoglobina ó Resultados clínicos do grupo A1

### Hemoglobina ó Grupo A2

Com referência ao grupo A2, não existe nenhum dado considerado *outliers*, ou seja, foi considerado que todos os dados são consistentes, com uma probabilidade de 95%.

Conforme verificado na Ilustração 49, todos os trabalhadores encontram-se dentro dos valores de referência.

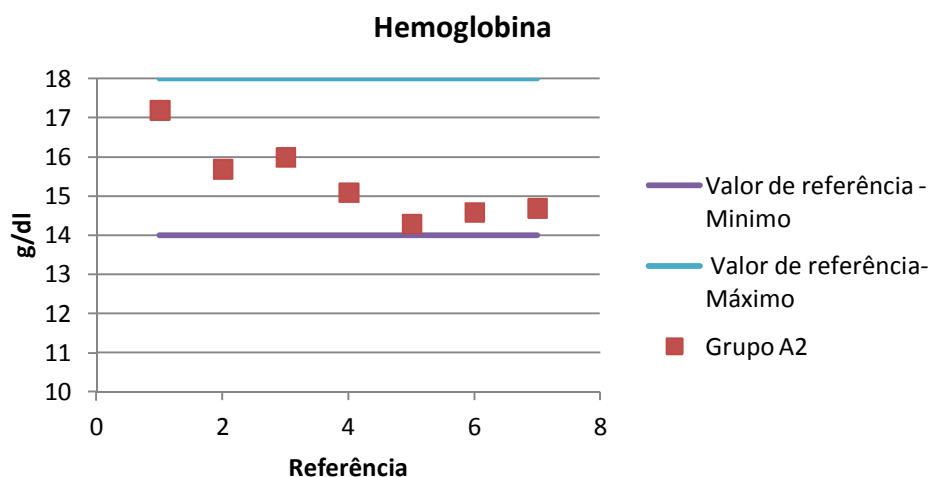


Ilustração 49 ó Hemoglobina ó Resultados clínicos do grupo A2

### Hemoglobina ó Grupo B

Com referência ao grupo B, não existe nenhum dado considerado outliers, ou seja, foi considerado que todos os dados são consistentes, com uma probabilidade de 95%.

Conforme verificado na Ilustração 50, grande parte dos trabalhadores do grupo A1, encontram-se dentro dos valores de referência. Existindo três trabalhadores que apresentam o valor da hemoglobina um pouco abaixo da referência inferior.

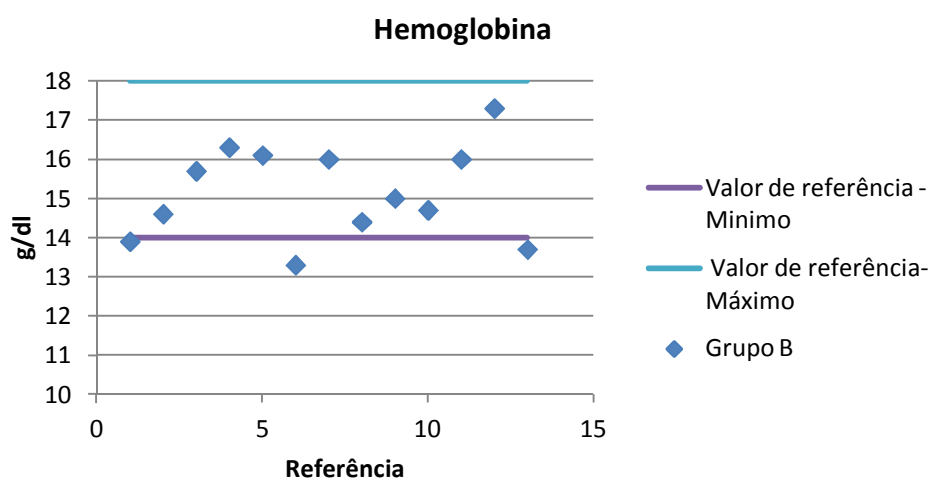


Ilustração 50 ó Hemoglobina ó Resultados clínicos do grupo B

Os resultados obtidos nos três grupos podem ser observados de forma agregada na Ilustração 51, da qual se retira visualmente a impressão de não existirem diferenças significativas entre os grupos,

devido à quase total sobreposição dos respetivos intervalos de variação. No entanto, apenas a realização da ANOVA poderá ser conclusiva quanto a esse facto.

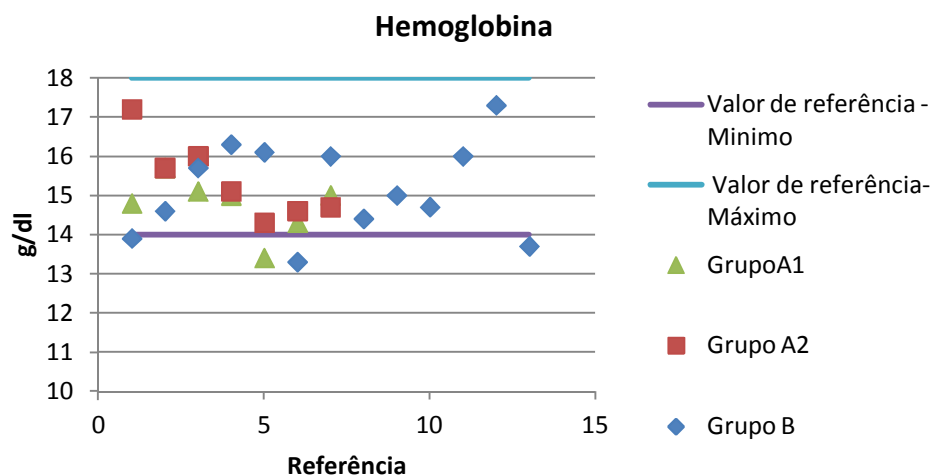


Ilustração 51 ó Hemoglobina ó Resultados clínicos globais

### Hemoglobina ó ANOVA

Após a confirmação que os dados obtidos são todos coerentes e apresentam uma distribuição normal, foi realizada a comparação dos resultados dos diferentes grupos. Nessa análise foi realizada a análise da variância (*analysis of variance* ó ANOVA).

Tabela 23 ó Hemoglobina ó Sumário da análise da variância (*analysis of variance* ó ANOVA)

Grupos	Contagem	Soma	Média	Variância
Grupo A1	7	103,3	14,8	0,5
Grupo A2	7	107,6	15,4	1,0
Grupo B	13	197	15,2	1,4

Tabela 24 ó Hemoglobina ó Análise da variância (*analysis of variance* ó ANOVA)

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrada	F (Fisher)	Probabilidade	F crítico
Entre grupos	1,4	2	0,7	0,6	0,5	3,4
Dentro de grupos	26,1	24	1,1			
Total	27,4	26				

Com os resultados obtidos pela análise da variância, conforme identificado nas Tabela 23 e Tabela 24, podemos concluir que existe uma grande probabilidade de todos os resultados serem da mesma população estatística.

### Carboxihemoglobina

No seguimento das análises realizadas, apresenta-se na Tabela 25, os resultados globais referente a Carboxihemoglobina dos três grupos de trabalhadores.

Tabela 25 ó Carboxihemoglobina ó Valores globais obtidos pelas análises clínicas

Grupo	Referência	Carboxihemoglobina						
		Resultado (% de Hb. Total)	outliers	Média	Desvio Padrão	N.º Elementos	Valor Mínimo	Valor Máximo
A1	A1_1	2,9						
	A1_2	3,1						
	A1_3	4						
	A1_4	3,1		3,4	0,8	7	2,4	4,7
	A1_5	2,4						
	A1_6	4,7						
	A1_7	3,6						
A2	A2_1	3,2						
	A2_3	2,5						
	A2_4	2,5						
	A2_5	2,4		2,7	0,4	6	2,4	3,2
	A2_6	2,5						
	A2_7	3,1						
	A2_8	5,5	Sim					
B	B2	3,5						
	B3	2,6						
	B4	6,8	Sim					
	B5	2,2						
	B6	2,7						
	B8	3						
	B9	9,4	Sim	2,9	0,4	11	2,2	3,7
	B10	2,9						
	B11	3						
	B12	2,6						
	B13	3,7						
	B14	3						
	B15	2,8						



Aos valores apurados e registados na Tabela 25, foi realizado o teste de Grubbs de forma independente para cada grupo em análise.

### Carboxihemoglobina ó Grupo A1

Com referência ao grupo A1, não existe nenhum dado considerado *outliers*, ou seja, foi considerado que todos os dados são consistentes, com uma probabilidade de 95%.

Conforme verificado na Ilustração 52, todos os trabalhadores do grupo A1, apresentam resultados abaixo do valor de referência para fumadores.

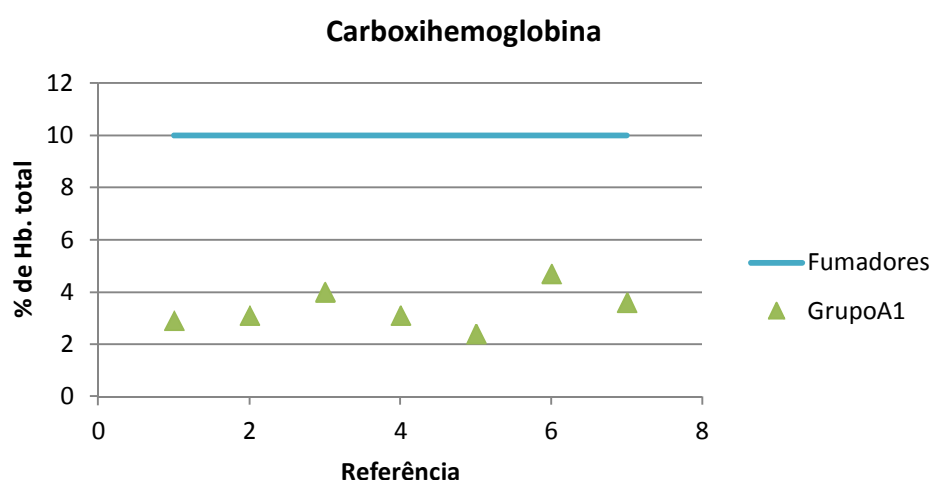


Ilustração 52 ó Carboxihemoglobina ó Resultados clínicos do grupo A1

### Carboxihemoglobina ó Grupo A2

Com referência ao grupo A2, o dado com a referência A2\_8 foi considerado *outliers*. Por esse motivo o referido dado foi retirado da amostra. Os restantes dados foram considerados que são consistentes, com uma probabilidade de 95%.

Conforme verificado na Ilustração 53, todos os trabalhadores do grupo A1, apresentam resultados abaixo do valor de referência para fumadores.

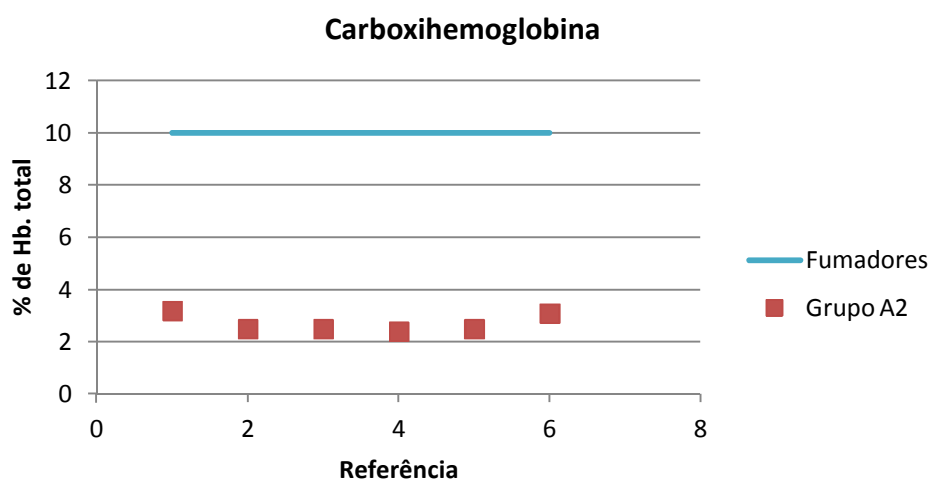


Ilustração 53 ó Carboxihemoglobina ó Resultados clínicos do grupo A2

### Carboxihemoglobina ó Grupo B

Com referência ao grupo B, os dados com a referência B4 e B9 foram considerados outliers. Por esse motivo os referidos dados foram retirados da amostra. Os restantes dados foram considerados que são consistentes, com uma probabilidade de 95%.

Conforme verificado na Ilustração 54, todos os trabalhadores do grupo A1, apresentam resultados abaixo do valor de referência para fumadores.

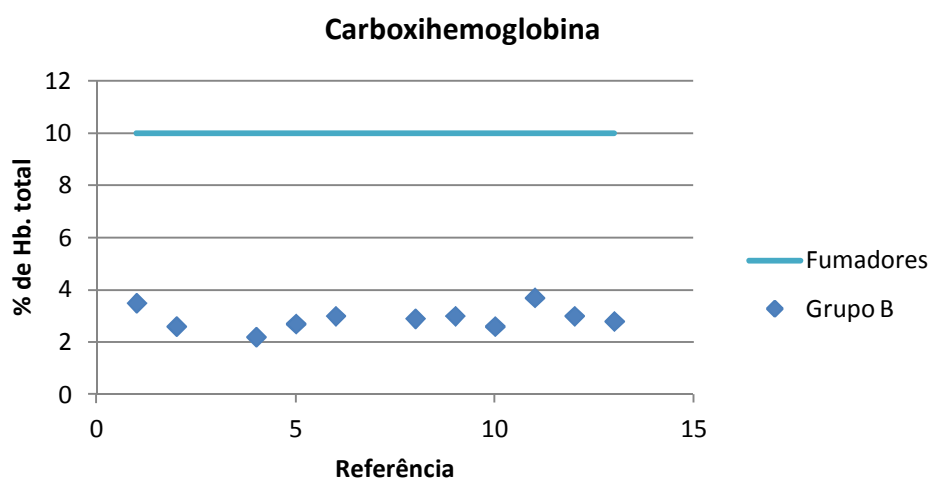


Ilustração 54 ó Carboxihemoglobina ó Resultados clínicos do grupo B

Os resultados obtidos nos três grupos podem ser observados de forma agregada na Ilustração 55, da qual se retira visualmente a impressão de não existirem diferenças significativas entre os grupos,

devido à quase total sobreposição dos respetivos intervalos de variação. No entanto, apenas a realização da ANOVA poderá ser conclusiva quanto a esse facto.

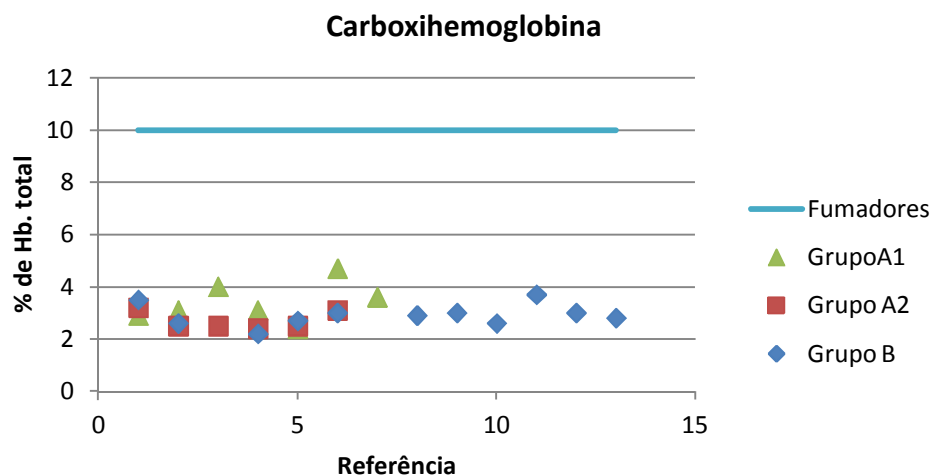


Ilustração 55 ó Carboxihemoglobina ó Resultados clínicos globais

### Carboxihemoglobina ó ANOVA

Após a confirmação que os dados obtidos são todos coerentes e apresentam uma distribuição normal, foi realizada a comparação dos resultados dos diferentes grupos. Nessa análise foi realizada a análise da variância (*analysis of variance* ó ANOVA).

Tabela 26 ó Carboxihemoglobina ó Sumário da análise da variância (*analysis of variance* ó ANOVA)

Grupos	Contagem	Soma	Média	Variância
Grupo A1	7	23,8	3,4	0,6
Grupo A2	6	16,2	2,7	0,1
Grupo B	11	32	2,9	0,2

Tabela 27 ó Carboxihemoglobina ó Análise da variância (*analysis of variance* ó ANOVA)

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrada	F (Fisher)	Probabilidade	F crítico
Entre grupos	1,8	2	0,9	3,1	0,1	3,5
Dentro de grupos	5,9	21	0,3			
Total	7,6	23				

Com os resultados obtidos pela análise da variância, conforme identificado na Tabela 26 e Tabela 27, podemos concluir que existe uma grande probabilidade de todos os resultados serem da mesma população estatística.

### Metahemoglobina

No seguimento das análises realizadas, apresenta-se na Tabela 28, os resultados globais referente a Metahemoglobina dos três grupos de trabalhadores.

Tabela 28 ó Metahemoglobina ó Valores globais obtidos pelas análises clínicas

Grupo	Referência	Resultado (% de Hb. Total)	Metahemoglobina					
			óoutliersó	Média	Desvio Padrão	N.º Elementos	Valor Mínimo	Valor Máximo
A1	A1_1	0						
	A1_2	0,2						
	A1_3	0,1						
	A1_4	0,2		0,1	0,2	7	0	0,3
	A1_5	0,3						
	A1_6	0,1						
	A1_7	0,1						
A2	A2_1	0,2						
	A2_3	0,3						
	A2_4	0,2						
	A2_5	0,1		0,2	0,1	7	0,1	0,3
	A2_6	0,2						
	A2_7	0,2						
	A2_8	0,1						
B	B2	0,2						
	B3	0,2						
	B4	0,1						
	B5	0,2						
	B6	0,3						
	B8	0,3						
	B9	0,3		0,2	0,1	13	0,1	0,3
	B10	0,1						
	B11	0,2						
	B12	0,2						
	B13	0,1						
	B14	0,1						
	B15	0,1						

Aos valores apurados e registados na Tabela 28, foi realizado o teste de Grubbs de forma independente para cada grupo em análise.

### Metahemoglobina ó Grupo A1

Com referência ao grupo A1, não existe nenhum dado considerado *outliers*, ou seja, foi considerado que todos os dados são consistentes, com uma probabilidade de 95%.

Conforme verificado na Ilustração 56, todos os trabalhadores do grupo A1, apresentam resultados abaixo do valor de referência.

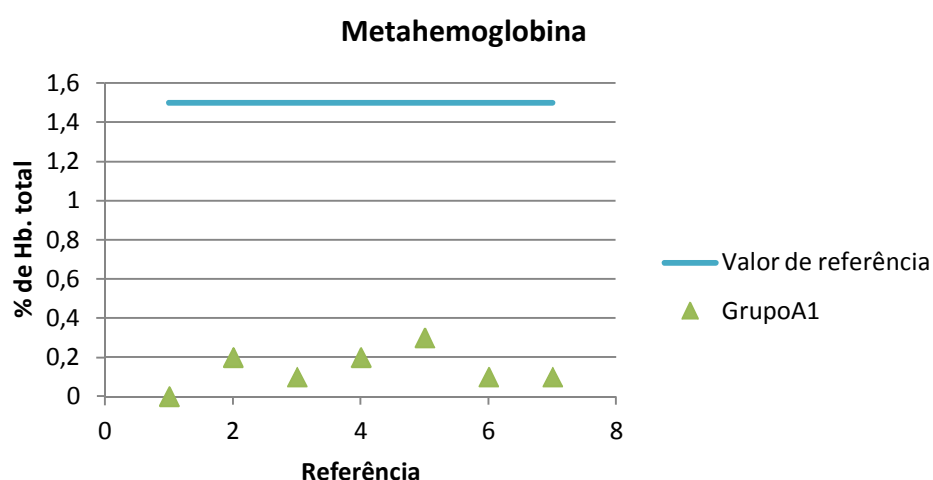


Ilustração 56 ó Metahemoglobina ó Resultados clínicos do grupo A1

### Metahemoglobina ó Grupo A2

Com referência ao grupo A2, não existe nenhum dado considerado *outliers*, ou seja, foi considerado que todos os dados são consistentes, com uma probabilidade de 95%.

Conforme verificado na Ilustração 57, todos os trabalhadores do grupo A2, apresentam resultados abaixo do valor de referência.

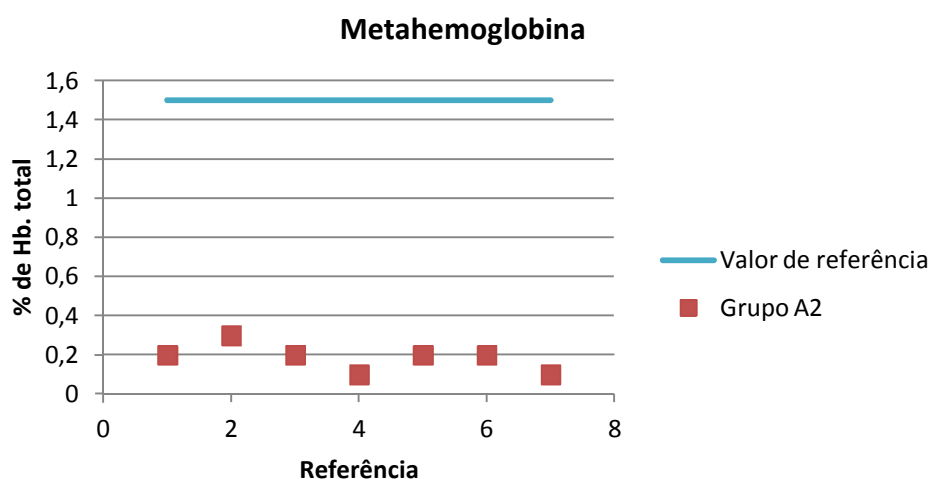


Ilustração 57 Metahemoglobina Resultados clínicos do grupo A2

### Metahemoglobina ó Grupo B

Com referência ao grupo B, não existe nenhum dado considerado outliers, ou seja, foi considerado que todos os dados são consistentes, com uma probabilidade de 95%.

Conforme verificado na Ilustração 58, todos os trabalhadores do grupo B, apresentam resultados abaixo do valor de referência.

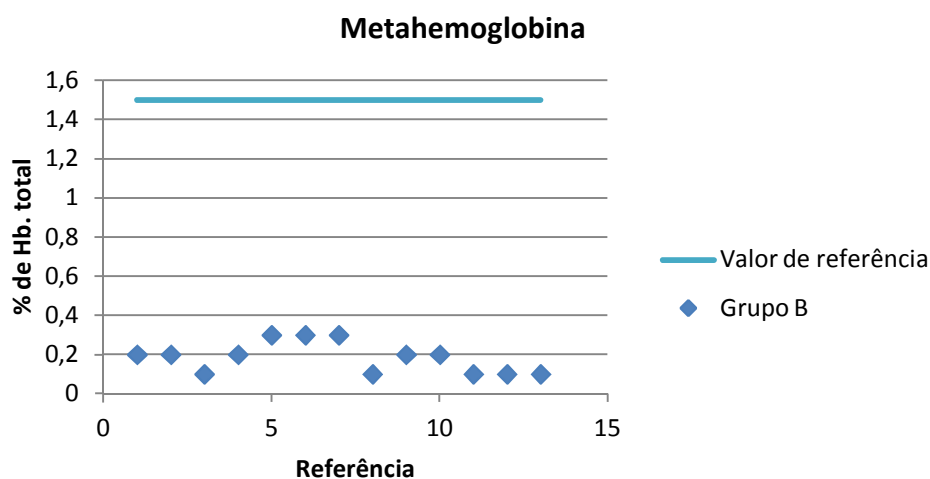


Ilustração 58 Metahemoglobina Resultados clínicos do grupo B

Os resultados obtidos nos três grupos podem ser observados de forma agregada na Ilustração 59, da qual se retira visualmente a impressão de não existirem diferenças significativas entre os grupos,

devido à quase total sobreposição dos respetivos intervalos de variação. No entanto, apenas a realização da ANOVA poderá ser conclusiva quanto a esse facto.

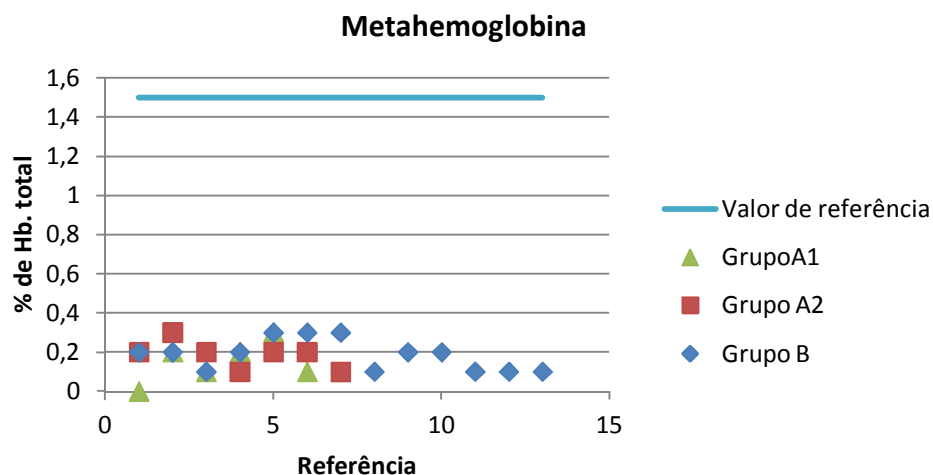


Ilustração 59 ó Metahemoglobina ó Resultados clínicos globais

### Metahemoglobina ó ANOVA

Após a confirmação que os dados obtidos são todos coerentes e apresentam uma distribuição normal, foi realizada a comparação dos resultados dos diferentes grupos. Nessa análise foi realizada a análise da variância (*analysis of variance* ó ANOVA).

Tabela 29 ó Metahemoglobina ó Sumário da análise da variância (*analysis of variance* ó ANOVA)

Grupos	Contagem	Soma	Média	Variância
Grupo A1	7	1	0,1	0,009
Grupo A2	7	1,3	0,2	0,005
Grupo B	13	2,4	0,2	0,006

Tabela 30 ó Metahemoglobina ó Análise da variância (*analysis of variance* ó ANOVA)

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrada	F (Fisher)	Probabilidade	F crítico
Entre grupos	0,009	2	0,005	0,7	0,5	3,4
Dentro de grupos	0,2	24	0,007			
Total	0,2	26				

Com os resultados obtidos pela análise da variância, conforme identificado na Tabela 29 e Tabela 30, podemos concluir que existe uma grande probabilidade de todos os resultados serem da mesma população estatística.



## 4 CAPÍTULO IV 6 DISCUSSÃO CONSOLIDADA E CONCLUSÕES

### 4.1 EXPOSIÇÃO PROFISSIONAL DOS TRABALHADORES EXPOSTOS AO H<sub>2</sub>S

Dos valores apurados na exposição profissional de média ponderada verificou-se que o **valor máximo** das exposições profissionais de média ponderada de 8 horas, encontra-se muito abaixo dos limites legais permitidos atualmente em Portugal. Sendo provável que assim se mantenham numa base de longa duração devido à estabilidade das condições da instalação e às características do processo de trabalho. O facto dos valores máximos serem muito inferiores aos valores legais permitidos, também é resultado da implementação e cumprimento das normas de segurança atualmente em vigor na empresa. Principalmente pelo procedimento de segurança, que obriga à saída dos espaços onde a concentração de H<sub>2</sub>S, seja igual ao valor permitido de exposição de 8 horas. Essa saída, verifica-se após o equipamento de deteção de gases e vapores, dar o alerta (sinal sonoro, luminoso e vibração). Com a presente regra, a exposição dos referidos trabalhadores ao longo da sua jornada de trabalho é mais reduzida.

Os valores encontrados no presente trabalho, vão ao encontro dos valores apurados pelos diversos estudos já realizados. Por exemplo: do estudo realizado na Noruega, embora apenas tenham sido realizadas noventa e três medições espaçadas ao longo do tempo e todas as medições de exposição terem sido realizadas desde o início do dia até a hora de almoço (52); e do estudo realizado em Portugal no ano de 2011, onde a concentração de H<sub>2</sub>S também foi determinada com um instrumento portátil de leitura direta (53).

À luz de uma revisão, por parte de Portugal, da legislação atualmente em vigor, para adotar os valores limites recomendados pelo Comité Científico dos Limites de Exposição Profissional da Comunidade Europeia (VLE de média ponderada ó 5 ppm), as exposições diárias obtidas continuariam conformes. Contudo, se estivesse em vigor em Portugal o VLE que atualmente vigora nos EUA(1 ppm), e que é o recomendado pela NP 1796, versão de 2014, teriam sido obtidas algumas exposições diárias legalmente inaceitáveis, e seria eventualmente necessário rever as medidas de segurança atualmente em vigor, de forma, a diminuir a emissão e/ou exposição dos trabalhadores ao H<sub>2</sub>S. Poderia ser necessário implementar algumas medidas de engenharia, como por exemplo, encapsular o equipamento de espessamento das lamas, existente na ETAR de Campo, ou aumentar o fluxo de ventilação no respetivo edifício.

No entanto, as considerações tecidas no parágrafo anterior devem ser encaradas com a devida precaução uma vez que:

- Os sensores existentes não foram desenvolvidos para processar concentrações de  $H_2S$  na ordem dos expectáveis novos VLE (Ö5ppm);
- As exposições diárias obtidas não contemplam a utilização, que é obrigatória, das máscaras filtrantes;

## 4.2 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS SENSORES

Após validação dos ensaios laboratoriais, apresenta-se na Ilustração 60, uma visão global da relação entre o valor esperado e o diferencial entre o valor dado pelo sensor e o valor esperado. Constata-se que essa relação apresenta características diferentes em diferentes intervalos de concentração de  $H_2S$ . Até 7 ppm, aproximadamente, os equipamentos registaram uma leitura muito acima (entre 63% e 463%) do valor esperado. Foi no intervalo de concentrações entre 7 e 13 ppm que os equipamentos registaram valores mais próximos do esperado, com desvios entre 29% e 63%, sendo que esses desvios foram sistematicamente por defeito. Para concentrações superiores mantiveram-se desvios sistematicamente negativos, mas de magnitude bastante superior ( $> 10\%$ ). Admitindo que não existiram erros metodológicos na preparação das atmosferas com concentração controlada de  $H_2S$ , conclui-se que os sensores estudados poderão indicar concentrações de  $H_2S$  bastante divergentes dos valores reais.

Obviamente, este comportamento verificado por parte dos sensores tem implicações na análise da exposição efetuada em 3.1, que se baseou exclusivamente em dados recolhidos a partir desses sensores. Em termos de implicações de segurança no caso de formação brusca de uma concentração imediatamente perigosa para a saúde ou vida dos funcionários ( $> 250$  ppm) que utilizam os sensores, pode-se concluir que, estando os alarmes definidos para o valor de 10 ppm (como neste caso concreto), haverá seguramente a ativação desse alarme. De facto, os sensores mostraram uma tendência para indicar esse limiar de 10 ppm quando expostos a concentrações bem inferiores.

Estes estudos vêm corroborar as preocupações apresentados pelos próprios fabricantes dos sensores, os quais admitem que os modelos atualmente em utilização nas empresas não se adequam à gama de concentrações baixas que, devido aos novos VLE, se tornou relevante na problemática da exposição crónica a  $H_2S$ .

A avaliação dos sensores realizada no presente trabalho, não foi realizada em nenhum dos estudos anteriormente identificados. Consideramos que avaliação realizada é uma mais-valia na avaliação global da exposição profissional dos colaboradores expostos ao  $H_2S$ .

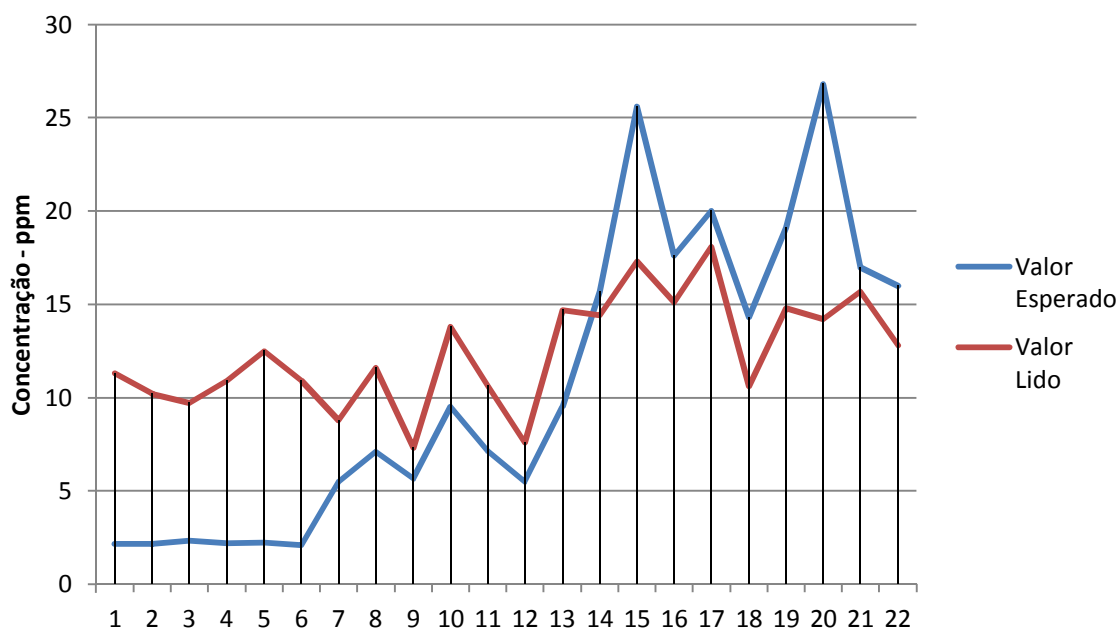


Ilustração 60 ó Resumo entre os valores esperados e o diferencial para o valor real

Recomenda-se que em futuros estudos da exposição profissional de média ponderada deverão ser realizados com equipamentos de medição que comprovadamente sejam eficazes em leituras abaixo de 1 ppm.

### 4.3 ANÁLISE DA CAPACIDADE DE RETENÇÃO DOS FILTROS

Após análise da capacidade de retenção dos filtros, podemos concluir, que a utilização de uma máscara com filtros A1B1E1K1, neste caso em estudo, é uma boa solução para os níveis de concentração que os trabalhadores estão expostos. Considera-se bastante importante manter a recomendação do fabricante para a substituição regular (6 meses) dos filtros utilizados.

Podemos ainda concluir, que os trabalhadores que utilizem o sistema de proteção máscara + filtro A1B1E1K1, poderão não inalar o H<sub>2</sub>S, mesmo estando exposto ao mesmo.

No seguimento dos resultados apresentados em 3.2 e 3.3 será importante realizar a reavaliação da exposição profissional de média ponderada calculada em 3.1, porque a mesma foi calculada com base unicamente dos valores registados pelos sensores.

Para a reavaliação da exposição profissional de média ponderada será considerado o fator de proteção 4 dos filtros. Não será possível entrar em consideração com o diferencial entre a leitura

lida e a leitura real dos sensores, porque não foi possível chegar ao valor do desvio entre o valor dado pelo sensor e o valor esperado. Apresenta-se na Ilustração 61, o cálculo da reavaliação da exposição profissional.

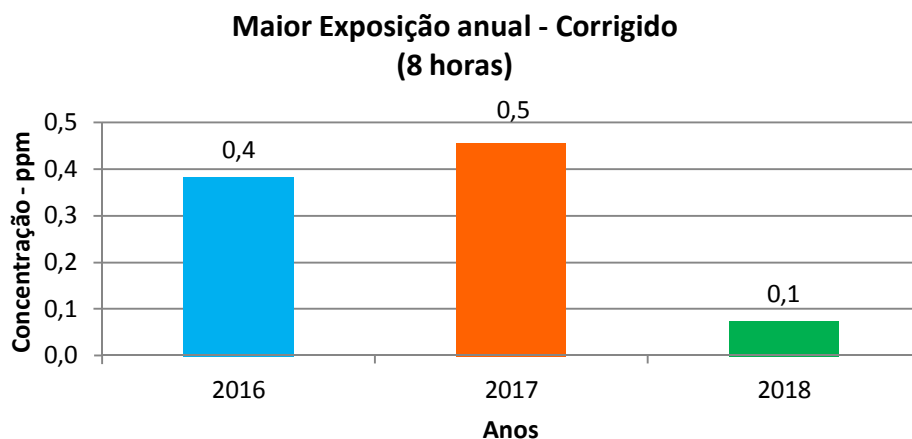


Ilustração 61 ó Reavaliação da exposição profissional de média ponderada, assumindo a utilização das máscaras filtrantes.

#### 4.4 ANÁLISES CLÍNICAS

Após análise dos resultados laboratoriais das análises clínicas efetuadas aos trabalhadores da empresa Águas de Valongo, podemos concluir que todos os trabalhadores apresentam um resultado negativo aos potenciais biomarcadores de exposição ao  $H_2S$ , que são a sulfemoglobina no sangue e o tiosulfato na urina. Ou seja, as análises clínicas referentes aos potenciais biomarcadores de exposição ao  $H_2S$  revelaram valores abaixo do limite de detecção do método utilizado pelo laboratório apesar dos trabalhadores se encontrem expostos ao  $H_2S$ , os mesmos não evidenciam vestígios da exposição ao  $H_2S$  no sangue. No presente trabalho não tivemos acesso aos limites de detecção dos métodos utilizados nas análises clínicas realizadas. É algo que merecia ser melhor estudado futuramente, para se ter uma noção mais clara de como esta não-deteção se encontra relacionados com os valores de exposição profissional.

No caso em estudo, podemos ainda concluir que não existe uma diferença, a nível de parâmetros clínicos, entre os trabalhadores expostos e os trabalhadores não expostos ao  $H_2S$ , em virtude da exposição média ponderado ser reduzida e partindo do pressuposto que todos os trabalhadores utilizam os equipamentos de segurança disponibilizados pela empresa e cumprem com as medidas de segurança atualmente em vigor na empresa.

Em diversos estudos foram sempre identificados como os principais problemas de saúde ocupacional encontrados nos trabalhadores das ETAR as doenças pulmonares, doenças respiratórias, problemas gastrointestinais e de pele, irritação dos olhos e membranas mucosas, reações alérgicas, fadiga e cefaleia (53), os trabalhadores das ETAR em estudo não relataram nenhum problema de saúde atrás identificado e nenhum colaborador têm asma.

## 4.5 CONCLUSÕES FINAIS

Com base nos valores apurados da análise dos resultados obtidos da exposição profissional de média ponderada pode-se concluir que os trabalhadores que prestam serviço nas ETAR do Concelho de Valongo apresentam uma exposição profissional ao H<sub>2</sub>S, situação que vai ao encontro do espectável, conforme relatado nos estudos existentes e identificado no presente trabalho.

A exposição, dos trabalhadores das ETAR de Valongo, não é de forma contínua nem constante, verificando-se uma variação ao longo dos meses do ano. Essa variação é o resultado dos diferentes tipos de trabalho que são realizados pelos trabalhadores ao longo do tempo. Acima de tudo, constatou-se que o valor máximo das exposições profissionais de média ponderada de 8 horas encontra-se muito abaixo dos limites legais permitidos atualmente em Portugal. O facto dos valores máximos de exposição serem muito inferiores aos valores legais permitidos, é o resultado da implementação e cumprimento das normas de segurança atualmente em vigor na empresa, principalmente pelo procedimento de segurança que obriga à saída dos espaços quando a concentração de H<sub>2</sub>S, seja igual ao valor permitido de exposição de 8 horas.

A análise da exposição profissional de média ponderada, foi realizada através da informação transmitida pelos sensores de H<sub>2</sub>S, dos equipamentos de Detecção de Gases e Vapores que são atualmente utilizados pelos trabalhadores. Por esse motivo, considerou-se ser bastante importante sujeitar os referidos sensores a ensaios laboratoriais para verificação do diferencial entre o valor registado pelo sensor e o valor real de exposição. Os ensaios laboratoriais apresentaram características diferentes em diferentes intervalos de concentração de H<sub>2</sub>S. Por exemplo, até 7 ppm aproximadamente, os sensores registaram uma leitura muito acima (entre 63% e 463%) do valor esperado. Entre 7 e 13 ppm, os sensores registaram um valor mais próximo do esperado, mas com desvios entre 29% e 63%, sendo que esses desvios foram sistematicamente por defeito. Para concentrações superiores mantiveram-se desvios sistematicamente negativos (>10 %). Admitindo que não existem erros metodológicos na preparação das atmosferas com concentração controlada de H<sub>2</sub>S, pode-se concluir que os sensores estudados poderão indicar concentrações de H<sub>2</sub>S bastantes diferentes dos valores reais. Obviamente, este comportamento verificado por parte dos sensores tem implicações na análise da exposição profissional de média ponderada, que se baseou

exclusivamente em dados recolhidos a partir desses sensores. Podendo concluir-se que a exposição profissional é ainda menor em relação ao valor calculado, devido ao erro de leitura dos sensores utilizados. O presente trabalho teve como mais-valia o cálculo da exposição profissional com base em medições contínuas e não com base em medições pontuais em determinados períodos do tempo, conforme realizado nos estudos realizados na Noruega (52) e em Portugal (53).

Em virtude da principal via de exposição ao  $H_2S$  ocorrer por inalação, torna-se vital proteger essa via. Os trabalhadores da ETAR, no âmbito da sua atividade profissional, utilizam vários equipamentos de proteção individual, sendo um deles a máscara de proteção com filtros, sendo a sua utilização obrigatória nos locais de formação e/ou permanência de  $H_2S$ . A máscara é constituída por filtros combinados de A1B1E1K1. Os referidos filtros foram sujeitos a ensaios laboratoriais, onde se pode registar que os mesmos tiveram uma capacidade de reter o  $H_2S$  a uma concentração de 25 ppm. Podendo concluir que a utilização de uma máscara com filtros A1B1E1K1 é uma boa solução de proteção dos trabalhadores, para os níveis de concentração em que os mesmos estão expostos.

Como complemento aos estudos da exposição profissional de média ponderada, da avaliação do desempenho dos sensores e da análise de retenção dos filtros atualmente utilizados, resolveu-se realizar aos trabalhadores da ETAR do concelho de Valongo, à análise de determinados parâmetros clínicos que se considerou relevantes no contexto da exposição ao  $H_2S$ , através da colheita de sangue e urina de cada um dos trabalhadores. O número de trabalhadores envolvidos foi relativamente pequeno para um estudo clínico, porque apesar de todos os trabalhadores da empresa terem participado, não foi possível expandir o estudo a mais empresas do setor, logo, as conclusões apresentadas serão apenas validas para esta empresa em concreto, não podendo ser extrapoláveis para todo o setor de atividade, tal como no caso da avaliação da exposição profissional. Na análise dos potenciais biomarcadores da exposição ao  $H_2S$ , que são a Sulfemoglonina no sangue e o Tiosulfato na urina é possível chegar à conclusão que os seus níveis encontram-se abaixo do limite de deteção do método utilizado para a realização das análises clínicas. Foi ainda possível concluir que não existe uma diferença estatisticamente significativa, a nível de parâmetros clínicos, entre os trabalhadores considerados expostos e os trabalhadores considerados não expostos ao  $H_2S$ .

Perante os resultados apresentados, será possível estabelecer uma coerência plena entre as medidas de segurança adotadas pela empresa, a exposição profissional de média ponderada estimada e os resultados apresentados na análise de alguns parâmetros clínicos. Nomeadamente pela instalação dos sistemas de desodorização e sistemas de ventilação nos edifícios onde exista libertação de  $H_2S$ ; pela formação contínua sobre os riscos associados ao  $H_2S$ ; pela distribuição de equipamentos de proteção individual, nomeadamente, máscaras de proteção e detetores de gases e vapores e principalmente pelo cumprimento do procedimento de segurança que obriga à saída dos espaços quando a concentração de  $H_2S$ , seja igual ao valor permitido de exposição de 8 horas e pela

utilização obrigatória dos equipamentos de proteção individual, nomeadamente o Detetor de Gases e Vapores e a máscara de proteção com filtro A1B1E1K1.

Na análise bibliográfica realizada considera-se que o presente trabalho foi pioneiro, porque num único trabalho foram estudados vários temas que até ao momento tinham sido estudados em separado.

No seguimento das conclusões apresentadas, considera-se que Portugal deveria realizar uma revisão à legislação atualmente em vigor, nomeadamente do Regulamento de Segurança Higiene e Saúde no Trabalho para a Exploração dos Sistemas Públicos de Distribuição de Água e de Drenagem de Águas Residuais. A revisão legislativa deveria adotar os valores limites recomendados pelo Comité Científico dos Limites de Exposição Profissional da Comunidade Europeia (VLE me média ponderada de 5ppm) e a identificação da obrigatoriedade do uso dos equipamentos de proteção individual, nomeadamente, o Detetor de Gases e Vapores e a máscara de proteção com filtro adequado, sempre que o espaço de trabalho do colaborador tenha H<sub>2</sub>S.

Lança-se o desafio aos laboratórios presentes em Portugal, para a realização dos parâmetros clínicos de Sulfemoglobina e o Tiosulfato, de forma, a que as empresas no âmbito da medicina do trabalho, realizem as análises clínicas aos seus trabalhadores que se encontram expostos ao H<sub>2</sub>S.

Com base neste estudo conclui-se que os trabalhadores da ETAR do concelho de Valongo, encontram-se protegidos da exposição ao H<sub>2</sub>S.

## 4.6 TRABALHOS FUTUROS

Ao longo do trabalho de investigação foram detetados alguns aspetos que exigiriam uma análise mais aprofundada, mas que não foram passíveis de serem colmatadas devido às contingências temporais e materiais inerentes à própria natureza do presente estudo. Essa análise deixa, contudo, o mote para futuros estudos complementares nomeadamente:

- Desenvolvimento de um estudo de exposição profissional de média ponderada a nível nacional aos trabalhadores da ETAR existentes em Portugal, utilizando equipamentos de medição que comprovativamente sejam eficazes em leituras abaixo de 1 ppm.
- Estudo prolongado, ao longo de vários anos, dos potenciais biomarcadores da exposição ao H<sub>2</sub>S dos trabalhadores expostos, sem ter a necessidade de contratação de um laboratório internacional.

Em complemento aos estudos efetuados a nível internacional considera-se também uma mais-valia para Portugal e para a população em geral, a realização de uma monitorização contínua dos níveis de H<sub>2</sub>S, nas zonas envolventes às Estações de Tratamento de águas Residuais, conforme efetuado em Espanha, Brasil e na Nova Zelândia (49) (50) (72).





## 5 BIBLIOGRAFIA

1. **IPQ - Instituto Português da Qualidade.** Norma Portuguesa - NP EN 689:2008.
2. **IPQ - Instituto Português da Qualidade.** Norma Portuguesa 1796 - Edição de 2014.
3. **Giovanni De Feo, George A., Hilal F. F., Fatma El-G., Xiao Yun Z., Ieva R., David B., Stavros Y. and Andreas N. A.** The Historical Development of Sewers Worldwide; Sustainability 2014, 6, 3936-3974; doi:10.3390/su6063936.
4. **SCOEL.** Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for Hydrogen Sulphide;SUM-124. 2007.
5. **R.O. Beauchamp Jr., J.S. Bus, J.A. Popp, C.J. Boreiko, D.A. Andjelkovich.** A critical review of the literature on hydrogen sulŁde toxicity, Crit. Rev. Toxicol. 13 (1984) 25697.
6. **ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry).** Toxicological Profile for Hydrogen Sulfide. US Department of Health and Human Services. 2006.
7. **NRC (National Research Council).** Hydrogen Sulfide. Committee on Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants, Subcommittee on Hydrogen Sulfide. Baltimore: University Park Press. 1977.
8. **Kirk-Othmer.** Encyclopedia of Chemical Technology. 4th ed. Volume 23. New York: John Wiley & Sons, 2756284. 1991.
9. **Beauchamp Jr. R.O.,Bus J.S., Popp J.A., Boreiko C.J., Andjelkovich D.A.,** A critical review of the literature on hydrogen sulŁde toxicity, Crit. Rev. Toxicol, 25697. 1984.
10. **Deng JF, Sullivan Jr., JB and Krieger.** Hydrogen sulŁde: GR Clinical Environmental Health and Toxic Exposures. Philadelphia, Lippincott, Williams, and Wilkins. 2001.
11. **Smith RP, et al.** Hydrogen sulŁde - National Research Council on Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants. 1979.
12. **Burnett WW, King EG, Grace M, Hall WF.** Hydrogen sulŁde poisoning: Review of 5 yearsø experience. Can Med Assoc J. ;117:127761280. 1977.
13. **Hendrickson RG, et al.** Co-worker fatalities from hydrogen sulŁde. American Journal of Industrial Medicine: 45:3466350. 2004.
14. **Council SR.** Toxicology proŁle for hydrogen sulŁde (update). US Department of Health and Human Services. Agency for Toxic Substance and Disease Registry;16201, Appendices A6201. 2006.
15. **Svendsen K.** Hydrogen sulŁde - The Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals and The Dutch Expert Committee On Occupational Standards;1631. 2001.
16. **Chou S.** United Nations Environmental Programme, the International Labor Organization, and The World Health Organization. Hydrogen sulŁde: Human health aspects. 2003.

17. **Leiken K, Ford M, Delaney KA, Ling L, and Erickson T.** Hydrogen sulfide - Clinical Toxicology. Philadelphia, WB Saunders, 7126715. 2001.
18. **Reiffenstein RJ, Hulbert WC, Roth SH.** Toxicology of hydrogen sulfide. Annual Review of Pharmacology and Toxicology, 109:6134. 1992.
19. **US EPA (US Environmental Protection Agency).** Report to congress on hydrogen sulfide air emissions associated with the extraction of oil and natural gas. Research Triangle Park, NC: US EPA Office of Air Quality Planning Standards. EPA453R93045 PB9. 1993.
20. **Koe LCC.** . Ambient hydrogen sulfide levels at a wastewater treatment plant. Environ Monitor Assess 5:101-108 (as cited in ATSDR, 2006). 1985.
21. **Jorgensen BB.** . Ecology of the bacteria of the sulphur cycle with special reference to anoxic-oxic interface environments. Philos Trans R Soc Lon B Biol Sci 298:5436561. 1982.
22. **Fishwick, T.** Hazards of hydrogen sulphide. Loss Prevention Bulletin 231 , pp. 15-18. 2013.
23. **Boden C.,** China offers \$3.6 million to gas disaster survivors. Seattle Times. 2004.
24. **Fuller DC, Suruda AJ.** Occupationally related hydrogen sulfide deaths in the United States from 1984 to 1994. J Occup Med 42:9396942. 2000.
25. **Statistic, Bureau of Labor.** Fatal occupational injuries by selected characteristics, 2003-2015 (informação consultada no site em 25 de abril de 2017 - <https://www.bls.gov/>).
26. **Michael A. Policastro, MDa, Edward J. Otten, MDb.** Case Files of the University of Cincinnati Fellowship in Medical Toxicology: Two Patients with Acute Lethal Occupational Exposure to Hydrogen Sulfide Journal of Medical, toxicology, volume 3, number 2.
27. **Snyder JW, Safir EF, Summerville GP, Middleberg RA.** Occupational fatality and persistent neurological sequelae after mass exposure to hydrogen sulfide. Am J Emerg Med 13:1996203. 1995.
28. **Knight LD, Presnell SE.** Death by sewer gas: Case report of a double fatality and review of the literature. Am J Forensic Med Pathol, 26:1816185. 2005.
29. **Kage S, Ikeda H, Ikeda N, Tsujita A, Kudo K.** Fatal hydrogen sulfide poisoning at a dye works. Leg Med (Tokyo), 6: 1826186. 2004.
30. **Kage S, Takekawa K, Kurosaki K, Imamura T, Kudo K.** The usefulness of thiosulfate as an indicator of hydrogen sulfide poisoning: Three cases. Int J Legal Med., 110:2206222. 1997.
31. **Nikkanen HE, Burns MM.** Severe hydrogen sulfide exposure in a working adolescent. Pediatrics, 113:9276929. 2004.
32. **Chaturvedi AK, Smith DR, Canfield DV.** A fatality caused by accidental production of hydrogen sulfide. Forensic Sci Int., 123:2116214. 2001.
33. **Holstege CP, Ison GE, Kirk MA, Goldfrank LR, Flomenbaum NE, Lewin NA, Hoffman RS, Howland MA, Nelson LS.,** Cyanide and hydrogen sulfide - Goldfrank's toxicologic emergencies. New York: The McGraw-Hill Companies, Inc, 171861721. 2006.

34. **Hurwitz LJ, Taylor GL.** . Poisoning by sewer gas with unusual sequelae. *Lancet* 1:11106 1112. 1954.
35. **Guidotti TL.** Occupational exposure to hydrogen sulfide in the sour gas industry: Some unresolved issues. *Int Arch Occup Environ Health* 66:1536160. 1994.
36. **Thomas Marshall, David Dorman, Donald Gardner, and Femi Adeshina.** Provisional Advisory Levels (PALs) for hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S), *Inhalation Toxicology*, 21(S3): 56672. 2009.
37. **Kilburn KH.** Case report: Profound neurobehavioral deficits in an oil field worker overcome by hydrogen sulfide. *Am J Med Sci* 306:3016305. 1993.
38. **IDICT - Instituto de Desenvolvimento e Inspeção das Condições de Trabalho, Sistemas Públicos de Saneamento de Águas Residuais Urbanas.** Segurança e Saúde no Trabalho - Estudos /5, Lisboa. 2002.
39. **ACT - Autoridade Para as Condições de Trabalho.** Promoção da Segurança e Saúde no Trabalho, Relatório de atividades apresentado à Assembleia da República. 2016.
40. **IPQ - Instituto Português da Qualidade.** Norma Portuguesa 1796 - Edição de 2007.
41. **European Commission.** Methodology for the Derivation of Occupational Exposure Limits Key Documentation (version 6). 2009.
42. **SCOEL.** Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for Hydrogen Sulphide. 2007.
43. **Monte, Maria Helena, et al.** *Tratamento de Águas Residuais - Operações e Processos de Tratamento Físico e Químico*. Lisboa : Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos, 2016.
44. **Lima, Sc.** - Hygeia homenageia John Snow. *Hygeia*, vol 4, no 6,. 2008.
45. **Marecos do Monte, M. H.** Recuperação da Etar de Braga. Programa Base. Direção Geral do Saneamento Básico. Lisboa, 1980.
46. **Agency, EEA - European Environment.** European Waters - Assessment of status and pressures. EEA Report n.º 8/2012. Copenhagen, 2012.
47. **Be Water - Águas de Valongo, S.A.** Evolução da empresa (informação consultada no site em 14 de janeiro de 2018 - <http://www.valongo-bewater.com.pt/>).
48. **Bates, Michael N., et al.** Investigation of Hydrogen Sulfide Exposure and Lung Function, Asthma and Chronic Obstructive Pulmonary Disease in a Geothermal Area of New Zealand. 2015.
49. **Colomer, Fernando Llavador, et al.** Characterization of the olfactory impact around a wastewater treatment plant: Optimization and validation of a hydrogen sulfide determination procedure based on passive diffusion sampling. 2012.
50. **Godoi, Ana Flavia Locateli, et al.** Human exposure to hydrogen sulphide concentrations near wastewater treatment plants. 2017.
51. **Finnbjornsdottir, Ragnhildur Gudrun, et al.** Association between Daily Hydrogen Sulfide Exposure and Incidence of Emergency Hospital Visits: A Population-Based Study. 2016.

52. **Austigard, Ase, Svendsen, Kristin e Haldal, Kari K.** Hydrogen sulphide exposure in waste water treatment. 2018.
53. **Teixeira, V. Juliana, et al.** Assessment of indoor airborne contamination in a wastewater treatment plant. 2012.
54. **MA, Al-Batanony e El-Shafie, Mk.** Work-Related Health Effects among Wastewater Treatment Plants Workers. 2011.
55. **Saeedi, A, Najibi, A e Mohammadi-Bardbori, A.** Effects of Long-term Exposure to Hydrogen Sulfide on Human Red Blood Cells. 2015.
56. **Drager.** Monitoring Hydrogen Sulfide (H<sub>2</sub>S) to meet new exposure standards. 2013.
57. **McKinley, J.** Permeation Tubes: A simple Path to Very Complex Gas Mistures. 2008.
58. **McKinley, J.; Merriman, Dale C.** Permeation tube cources for internal standards in process samples. 1996.
59. **Micha€Szkop; Beata Kliszc; Andrzej A.Kasprzak.** Analytical Biochemistry Volume 549, Pages 119-123. 2018.
60. **IPQ - Instituto Português da Qualidade.** Guia de Seleção de Aparelhos de Proteção Respiratória Filtrante. 2016.
61. **Skarping, G.; Dalene, M.; Michelsen, P.; Meiby, E.; Willers, S.; Cocker, J.** Biomarkers of exposure ó Critical review of literature data regarding relevant analytical methods, international and national standards. 2010.
62. **Laleh Gharahbaghian; Bobby Massoudian; Giancarlo DiMassa.** Methemoglobinemia and Sulfhemoglobinemia in Two Pediatric Patients after Ingestion of Hydroxylamine Sulfate. 2009.
63. **Sahar Ali Farahat; Nirmeen Adel Kishk.** Cognitive functions changes among Egyptian sewage network workers. 2010.
64. **Hale Daldal; Bayram Beder; Simay Serin; Hulya Sungurtekin.** Hydrogen sulfide toxicity in a thermal spring: a fatal outcome. 2010.
65. **Mihoko Ago; Kazutoshi Ago; Mamoru Ogata.** Two fatalities by hydrogen sulLde poisoning: Variation of pathological and toxicological Endings. 2007.
66. **Universidade Coimbra.** Caraterização molecular e funcional de variantes alfa de hemoglobina identificadas no Centro Hospitalar e Universitário de Coimbra. 2012.
67. **Alma Vargas-Martínez; Víctor Reyna-López; Francisco Rodríguez-Ortega.** Intoxicación ocupacional por monóxido de carbono Trastornos otoneurológicos y cardiovasculares. 2013.
68. **Jesús de Rubens-Figueroa; Miriam E. Jiménez-González; Estivill Nuria Francisco-Revilla.** Cianosis como manifestación de metahemoglobinemia. 2008.
69. **António Murinello; Manuel Bicho; Rosa Estrela Inácio; Maria Conceição Loureiro.** Metahemoglobina. 2001.
70. **Dep. Matemática Escola Superior de Tecnologia de Viseu.** Outliers ó Conceitos básicos.

71. **Responde, Médico.** (informação consultada no site em 12 de junho de 2018 - <https://medicoresponde.com.br>).
72. **Bates, Michael N., et al.** Associations of ambient hydrogen sulfide exposure with self-reported asthma and asthma symptoms. 2013.
73. **Milby TH, Baselt RC.** Hydrogen sulfide poisoning - Clarification of some controversial issues. *Am J Ind Med.*, 35:192-195. 1999.
74. **S. E. Manahan.** Fundamentals of environmental chemistry, 3806390, 4156422, Boca Raton, Lewis Publishers. 1993.
75. **ACT - Autoridade para as Condições de Trabalho.** Estatística de Acidentes do Trabalho (informação consultada no site em 05 de maio de 2017 - <http://www.act.pt>).
76. **Ramos Gutiérrez Ruth Yesica; Barriga Marin Javier Alvaro; Orozco Alatorre Gustavo; Jiménez Leal Claudia Marisela.** Metahemoglobinemia adquirida secundaria al uso de dapsona.
77. **Rafael Andrés Ponce Terashima; Lourdes Rocío Peña Jaimés; Marco Antonio Ramirez Yupanqui; Jorge Villena Chavez; Eduardo Roe Battistini; Jainie Villena Chavez.** Variación del nivel de carboxihemoglobina en corredores aficionados en ambientes con tránsito de vehículos motorizados en el distrito de San Isidro. 2005.
78. **Guimarães, R.C. e Sarsfield Cabral, J.A.** Universidade de Coimbra - Departamento de Matemática - Estatística (2ª Edição). 2007.
79. **Direção Geral de Saúde.** Norma - Prescrição e determinação do hemograma. 2013.
80. **Portaria n.º 762/2002 de 1 de julho dos Ministérios do Equipamento Social, da Saúde e do Trabalho e da Solidariedade.** Diário da República n.º 149/2002, Série I-B de 2002-07-01. (Acedido a 05 de maio de 2017. Disponível em [www.dre.pt](http://www.dre.pt)).
81. **Smith RP, et al. Hydrogen sulfide.** National Research Council on Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants. 1979;16183.
82. **Deng JF. Hydrogen sulfide. In: Sullivan Jr., JB and Krieger.** GR Clinical Environmental Health and Toxic Exposures. Philadelphia, Lippincott, Williams, and Wilkins, 2001;7166721.
83. **Boden C.,** China offers \$3.6 million to gas disaster survivors. *Seattle Times*. 2004.
84. **Fuller DC, Suruda AJ. 2000.** Occupationally related hydrogen sulfide deaths in the United States from 1984 to 1994. *J Occup Med* 42:939-942.
85. **Statistic, Bureau of Labor.** Fatal occupational injuries by selected characteristics, 2003-2015 (acessado 25 de abril de 2017) (<https://www.bls.gov/>).



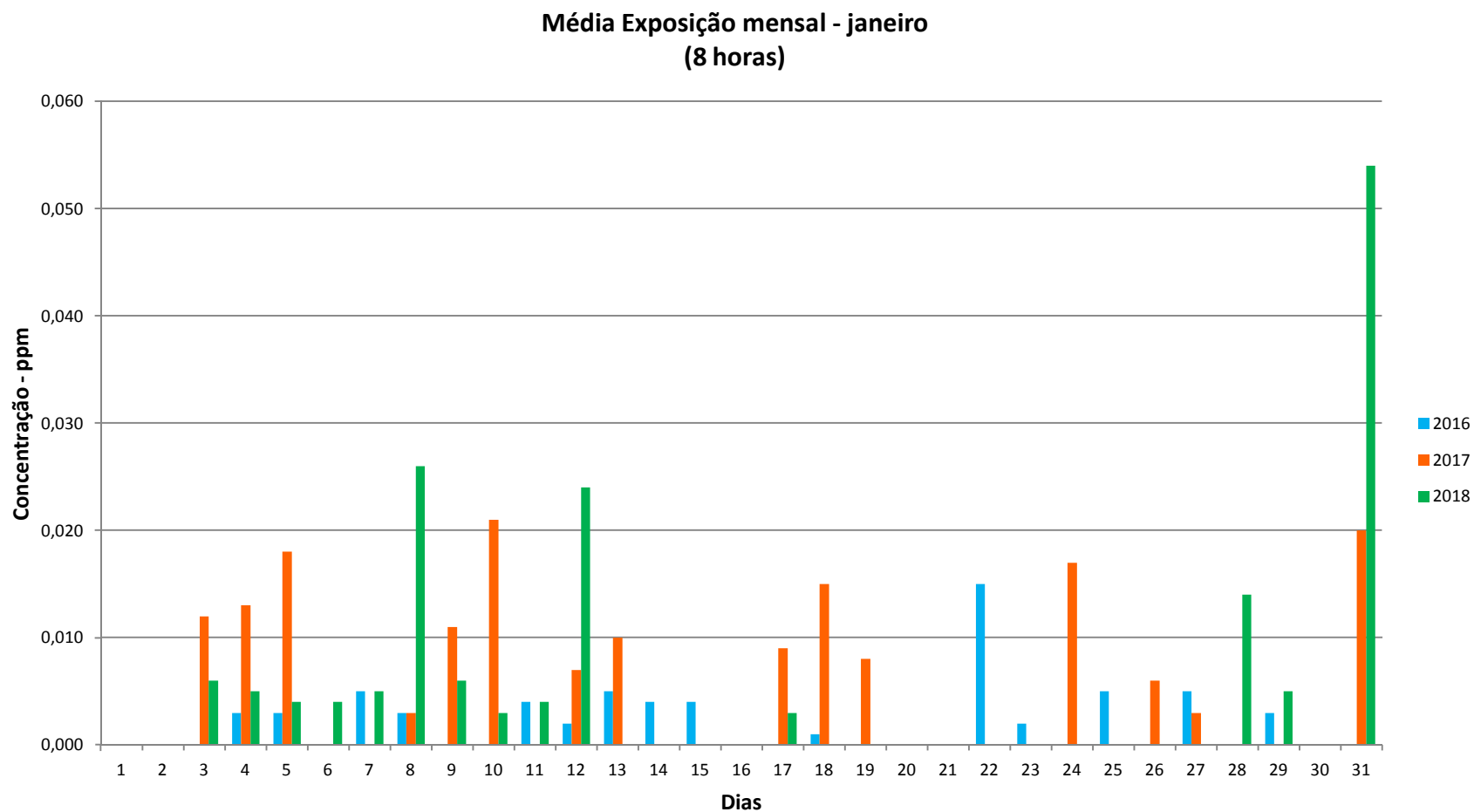
## ANEXOS

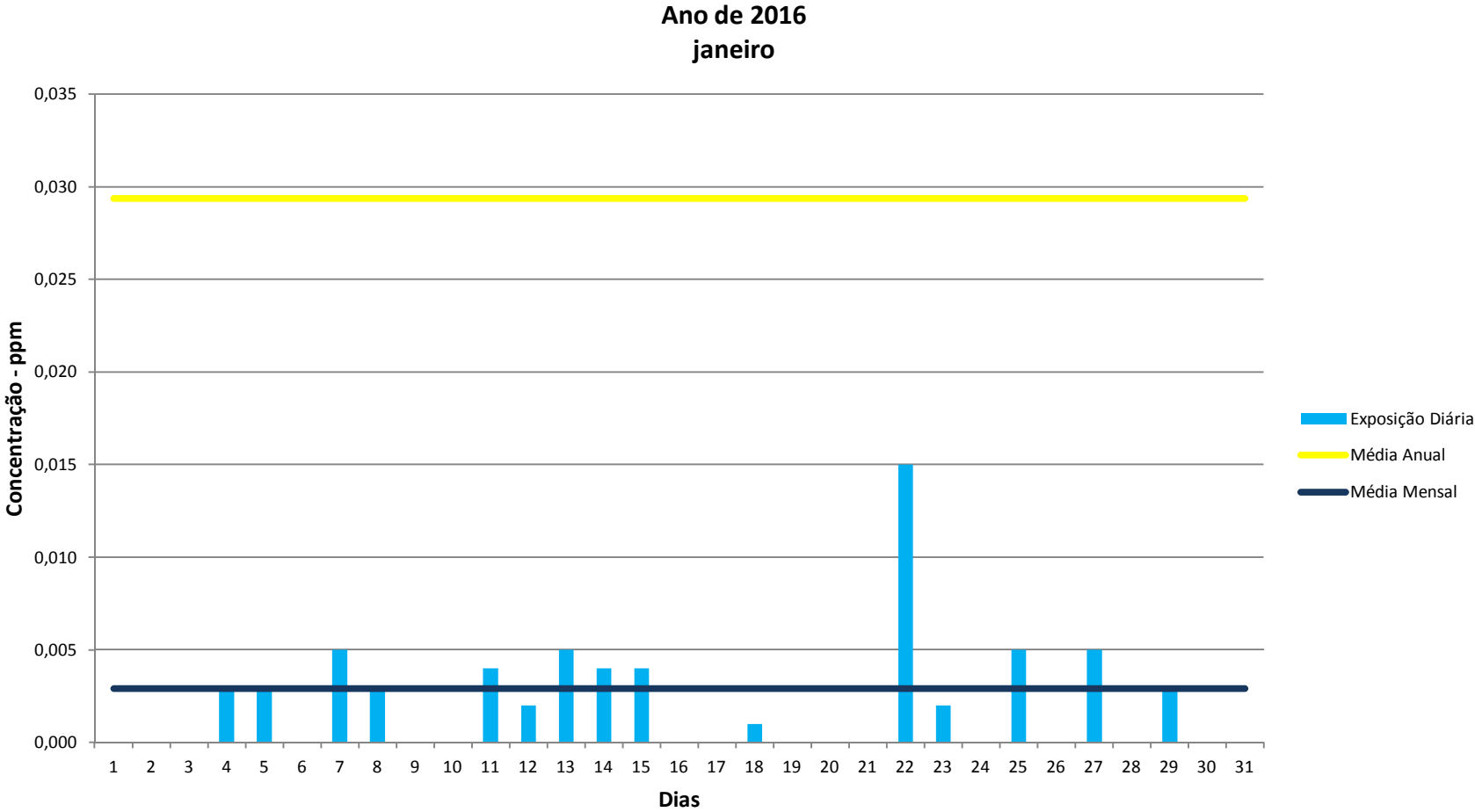


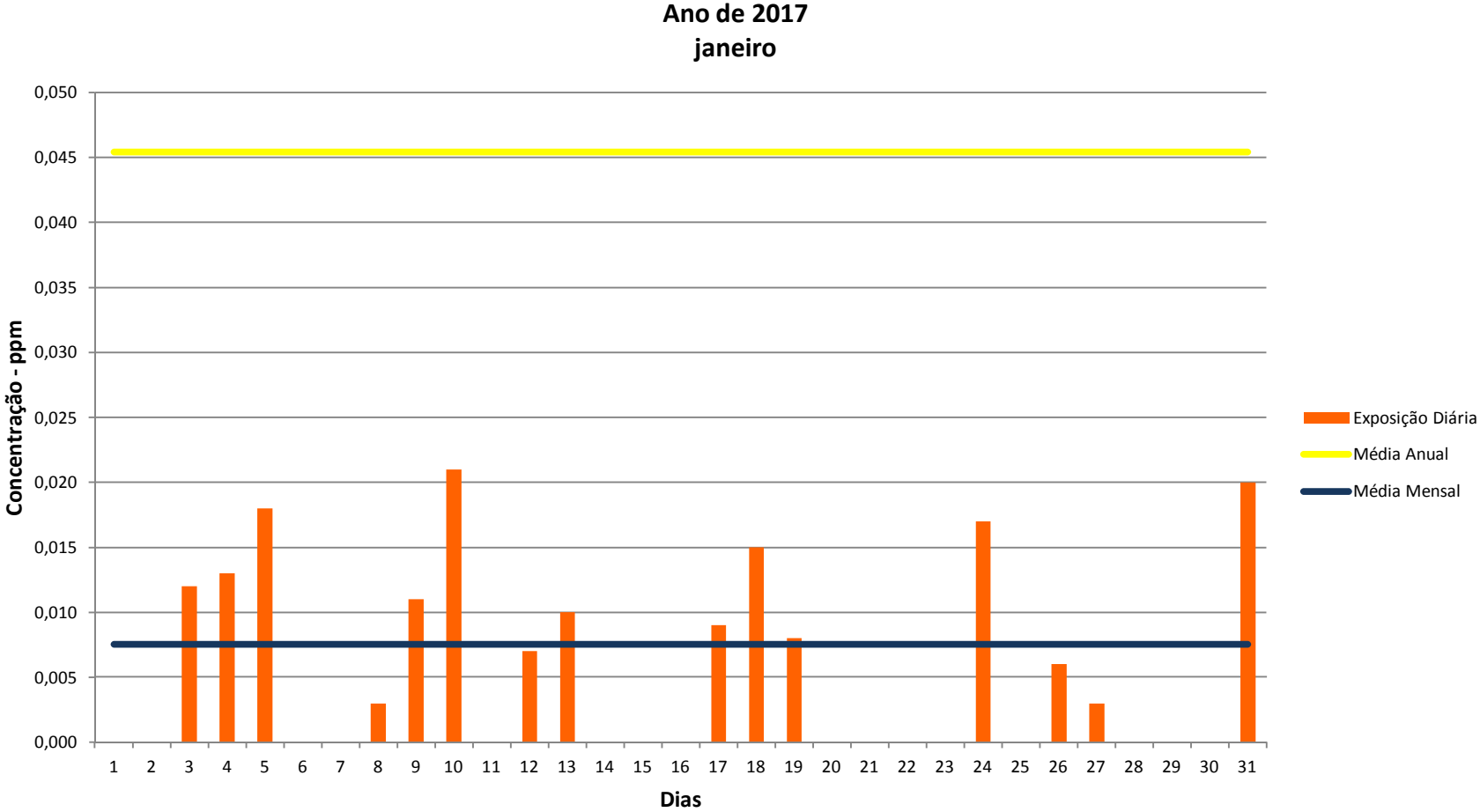


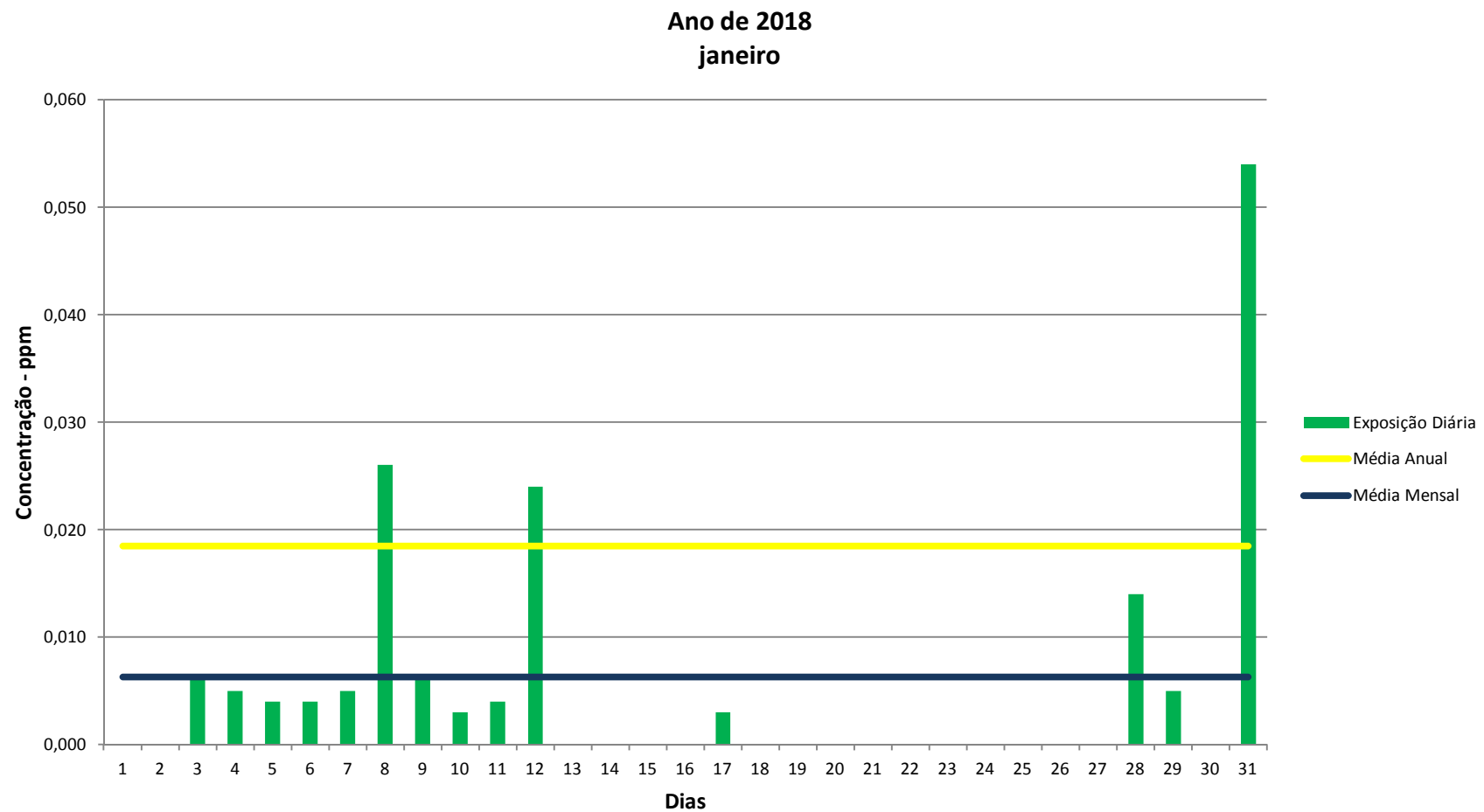
## ANEXO I ó Exposição mensal de média ponderada

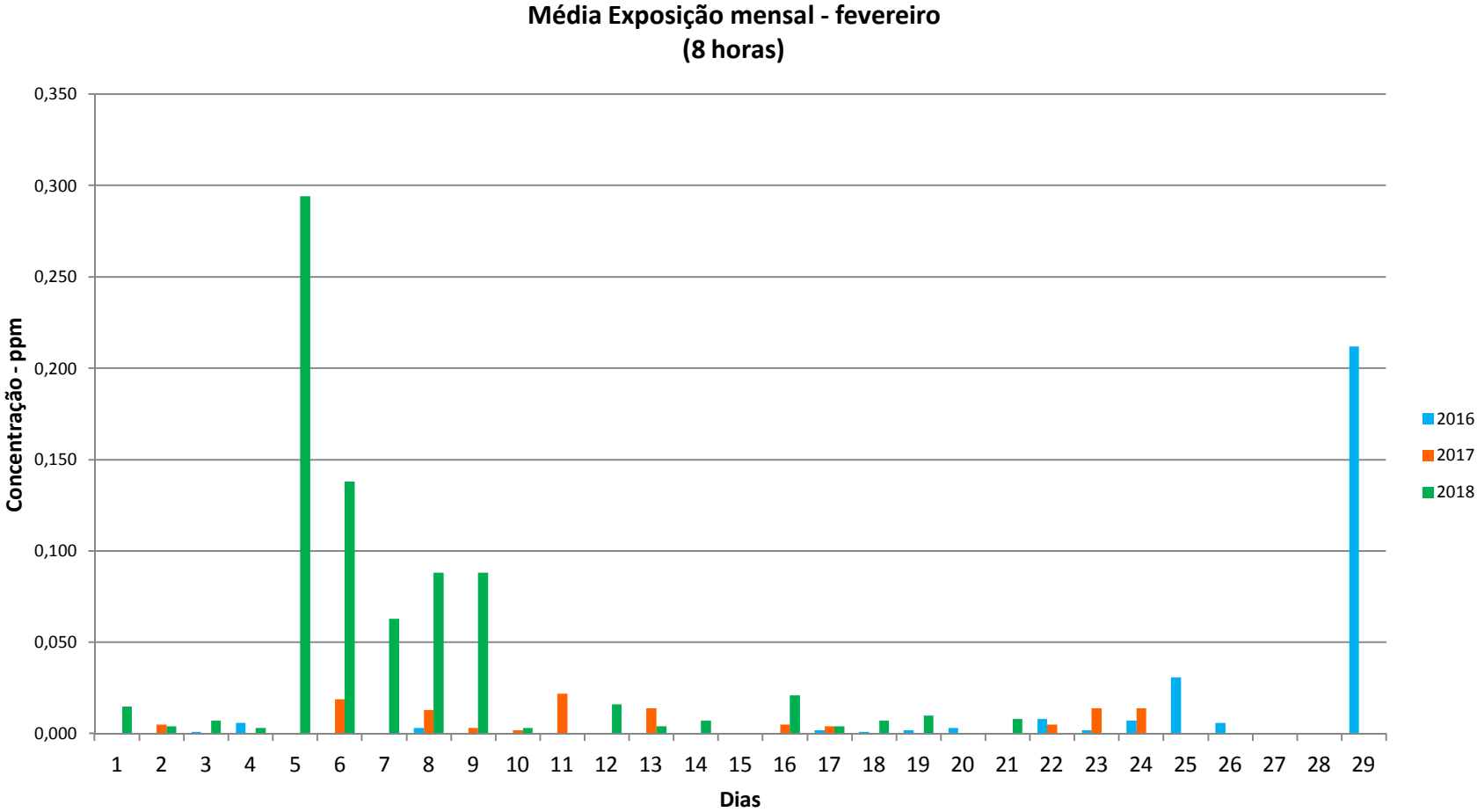


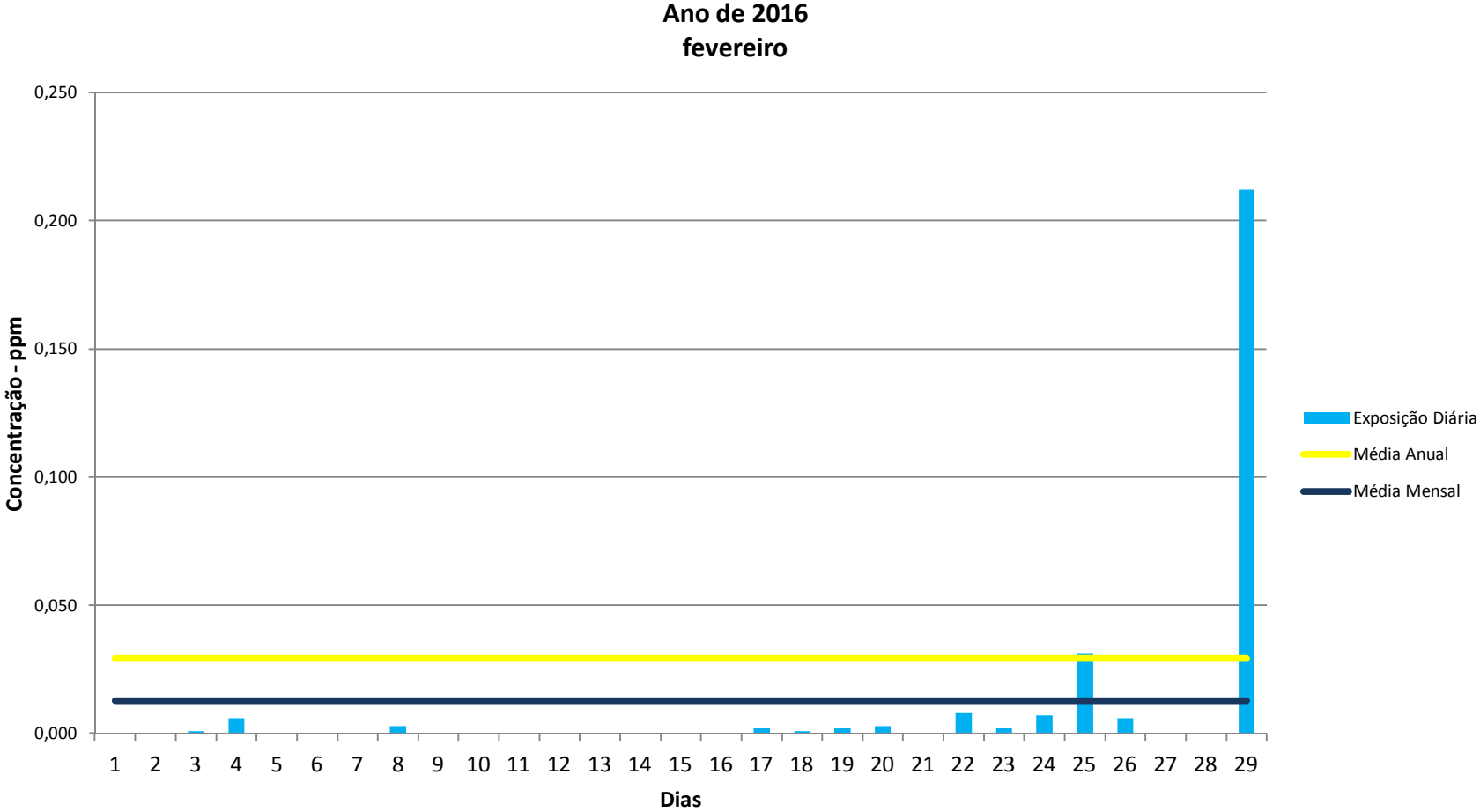




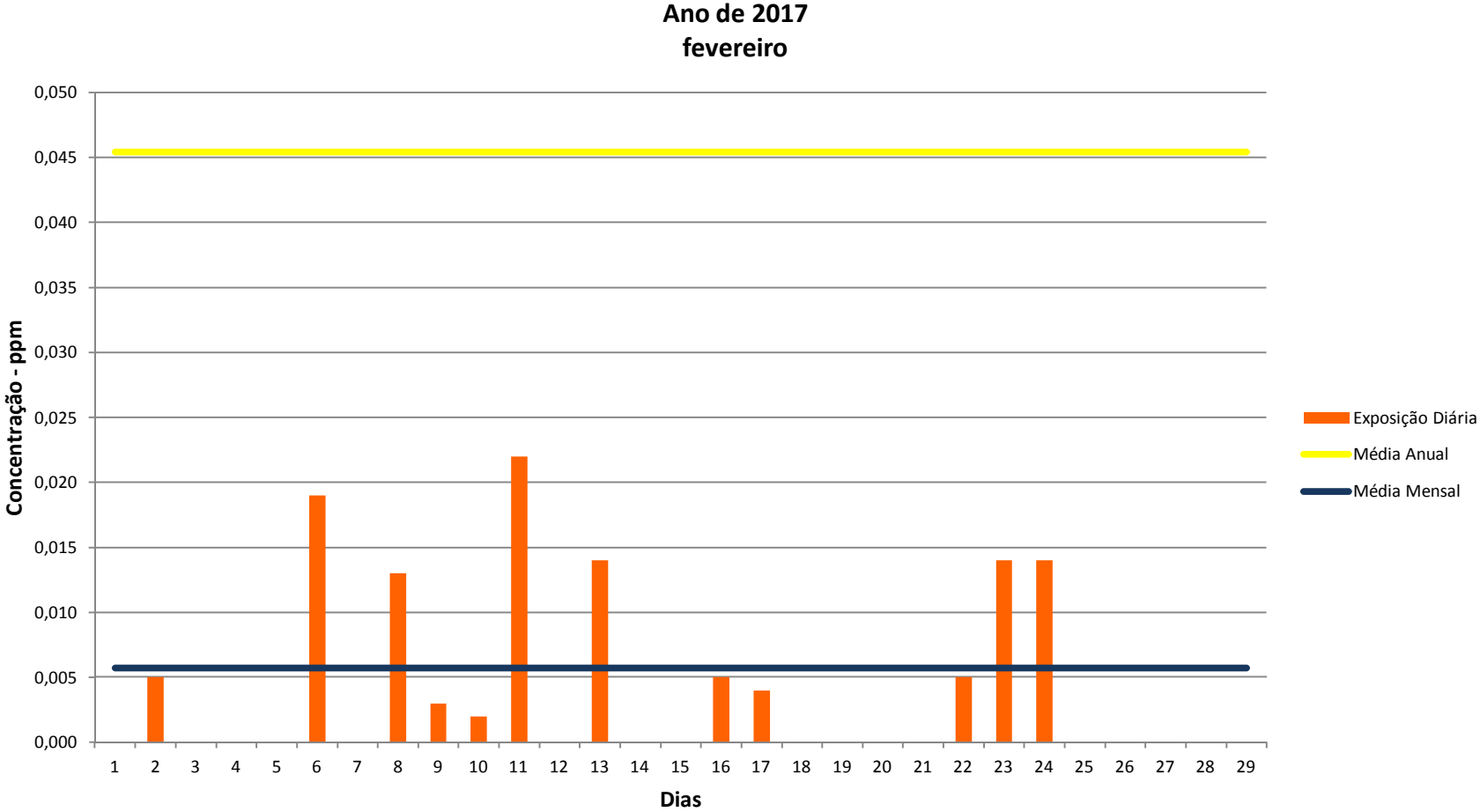


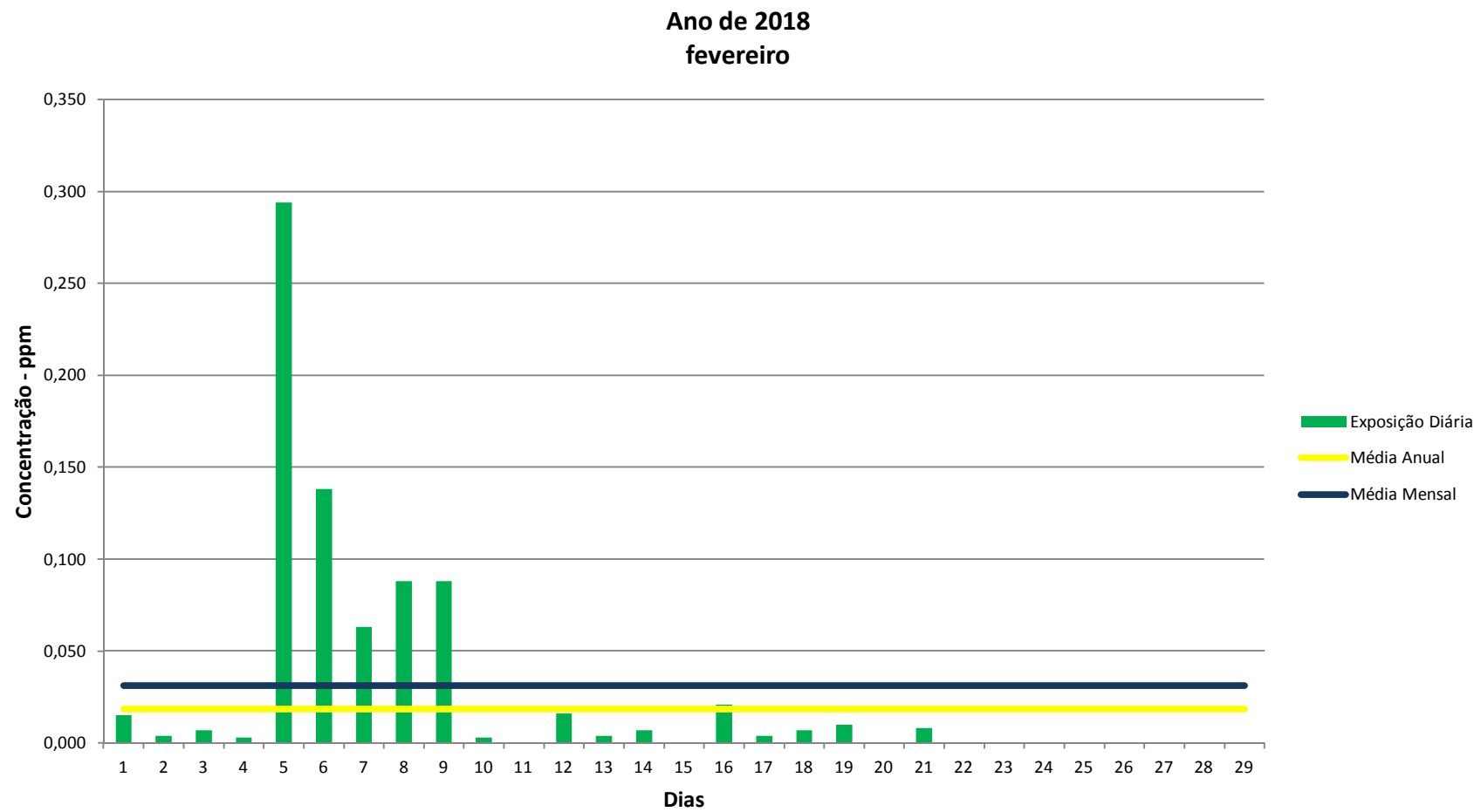


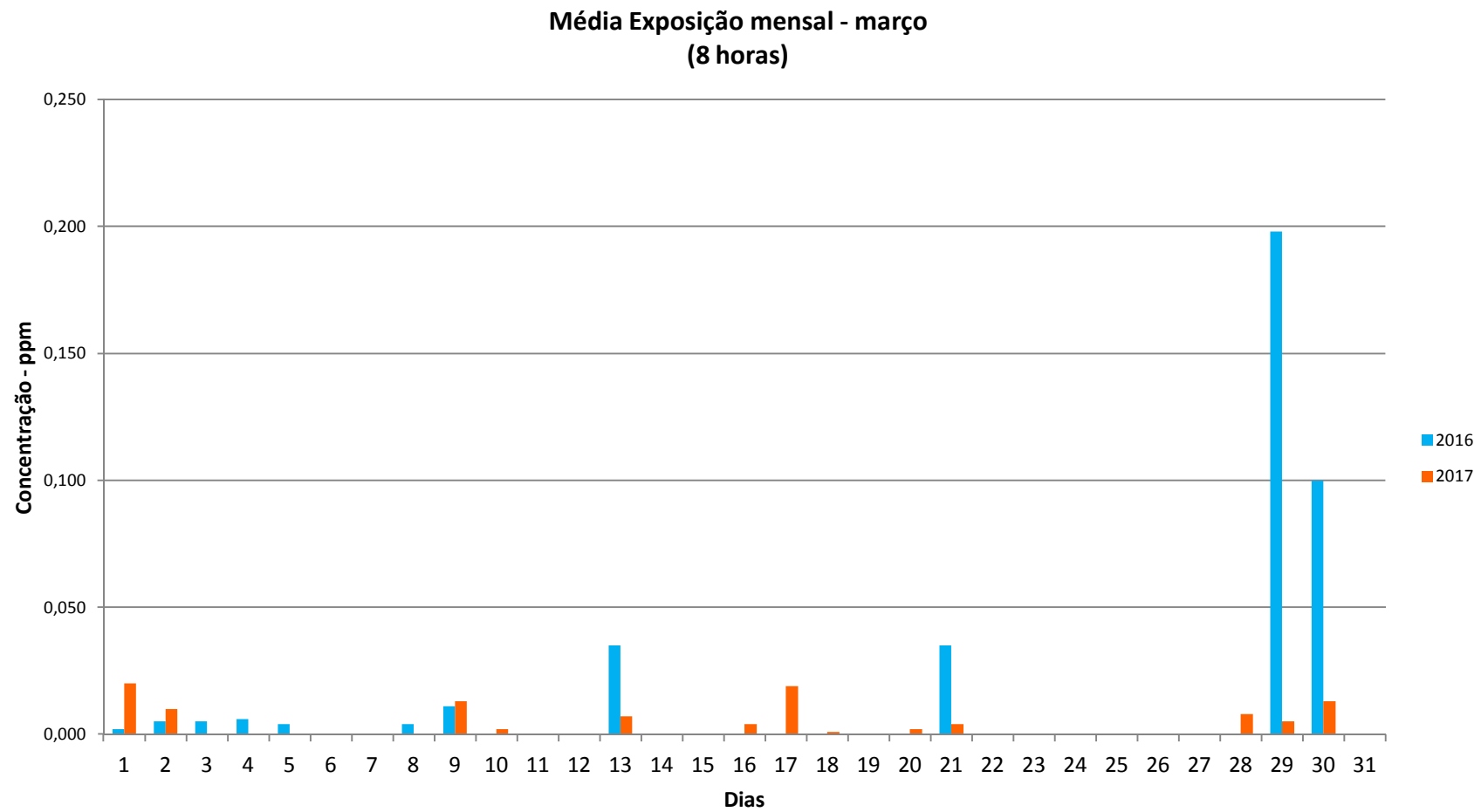


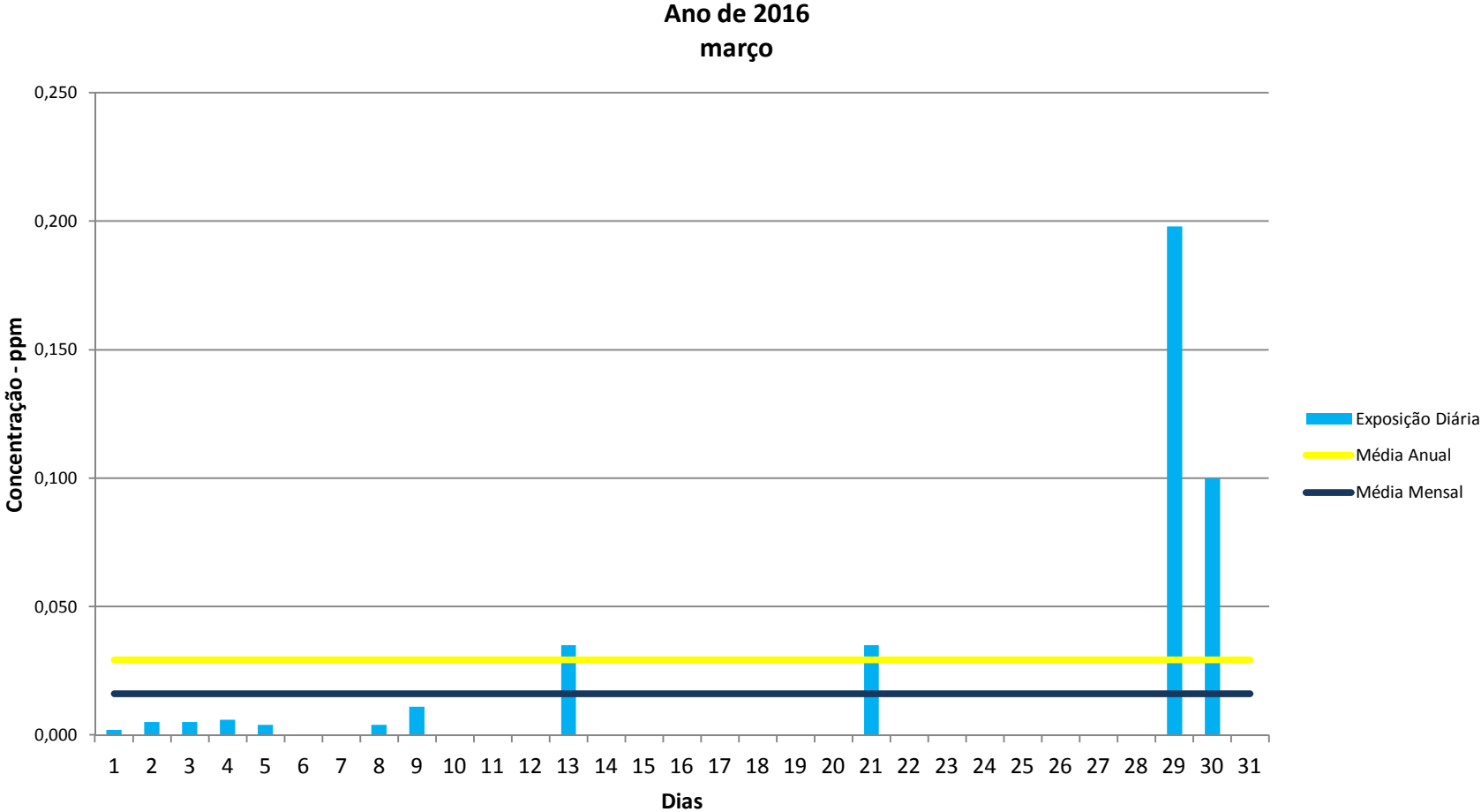


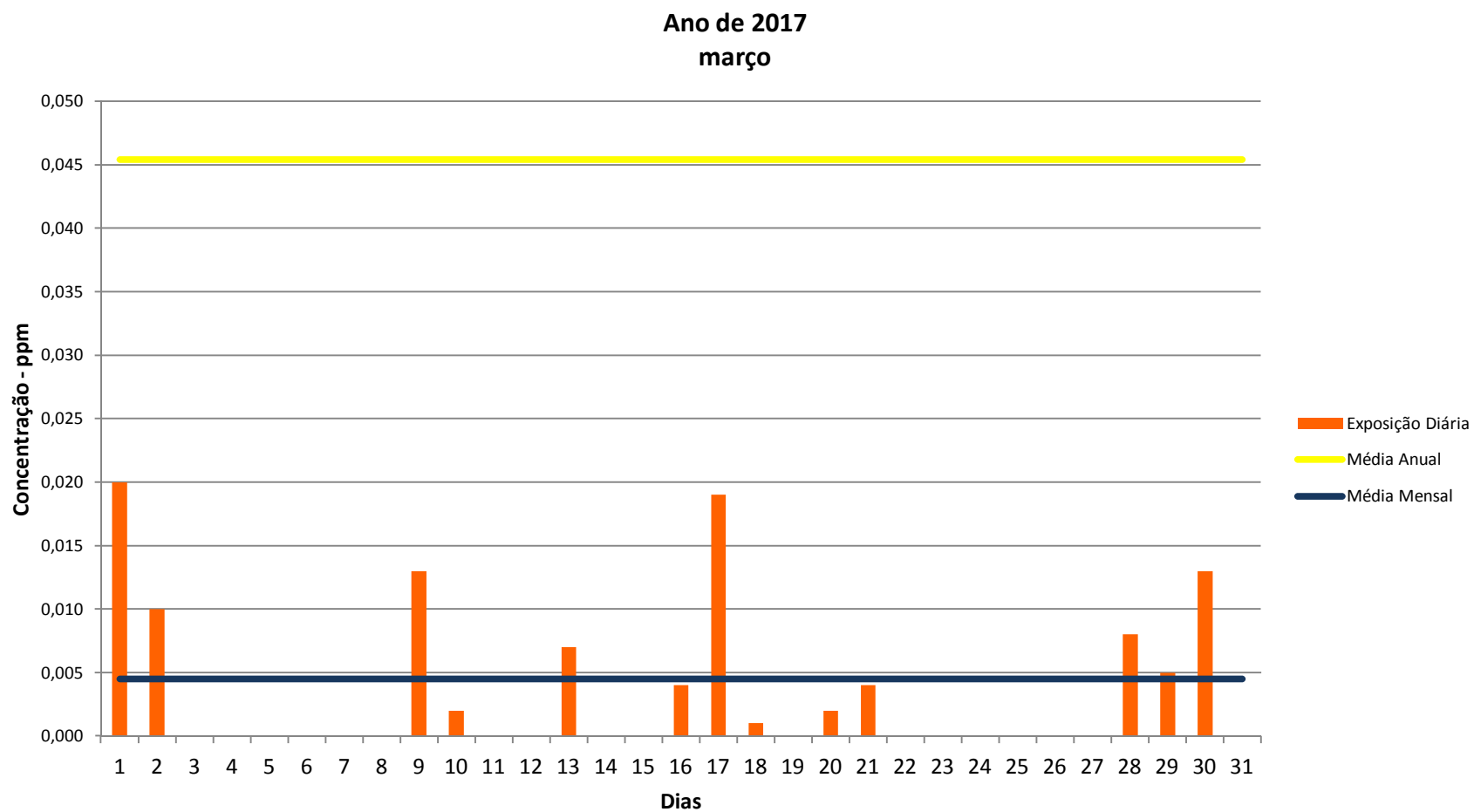


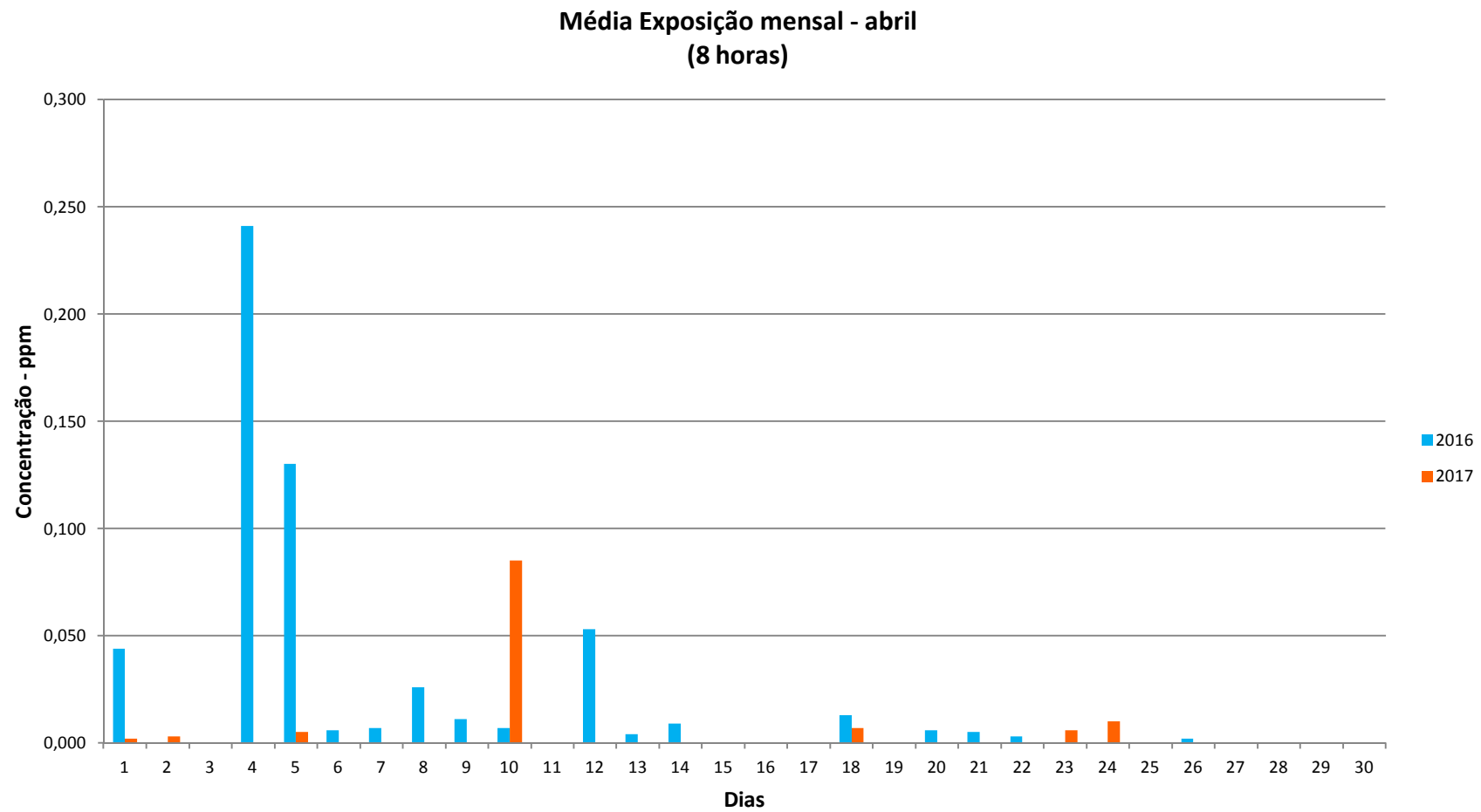


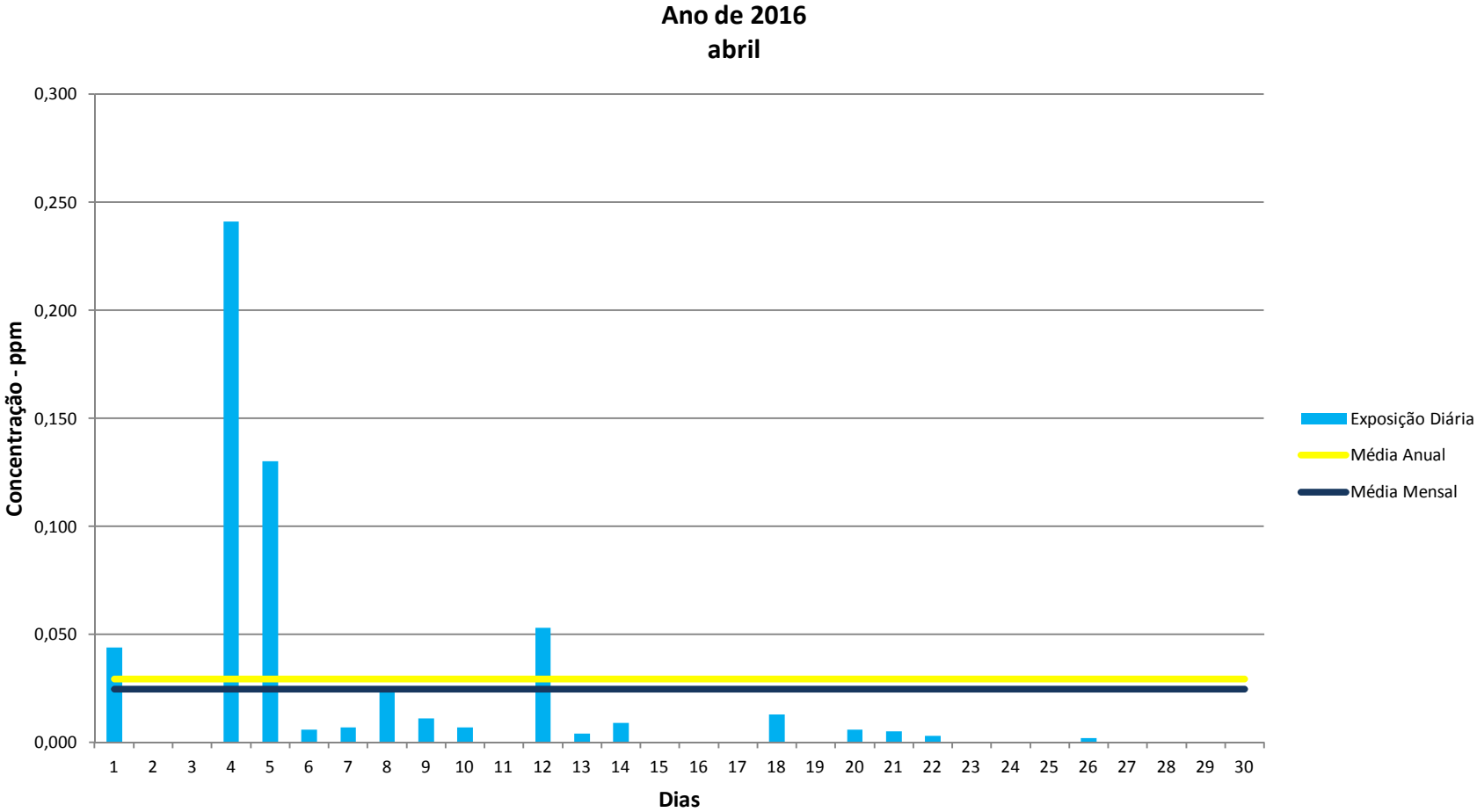


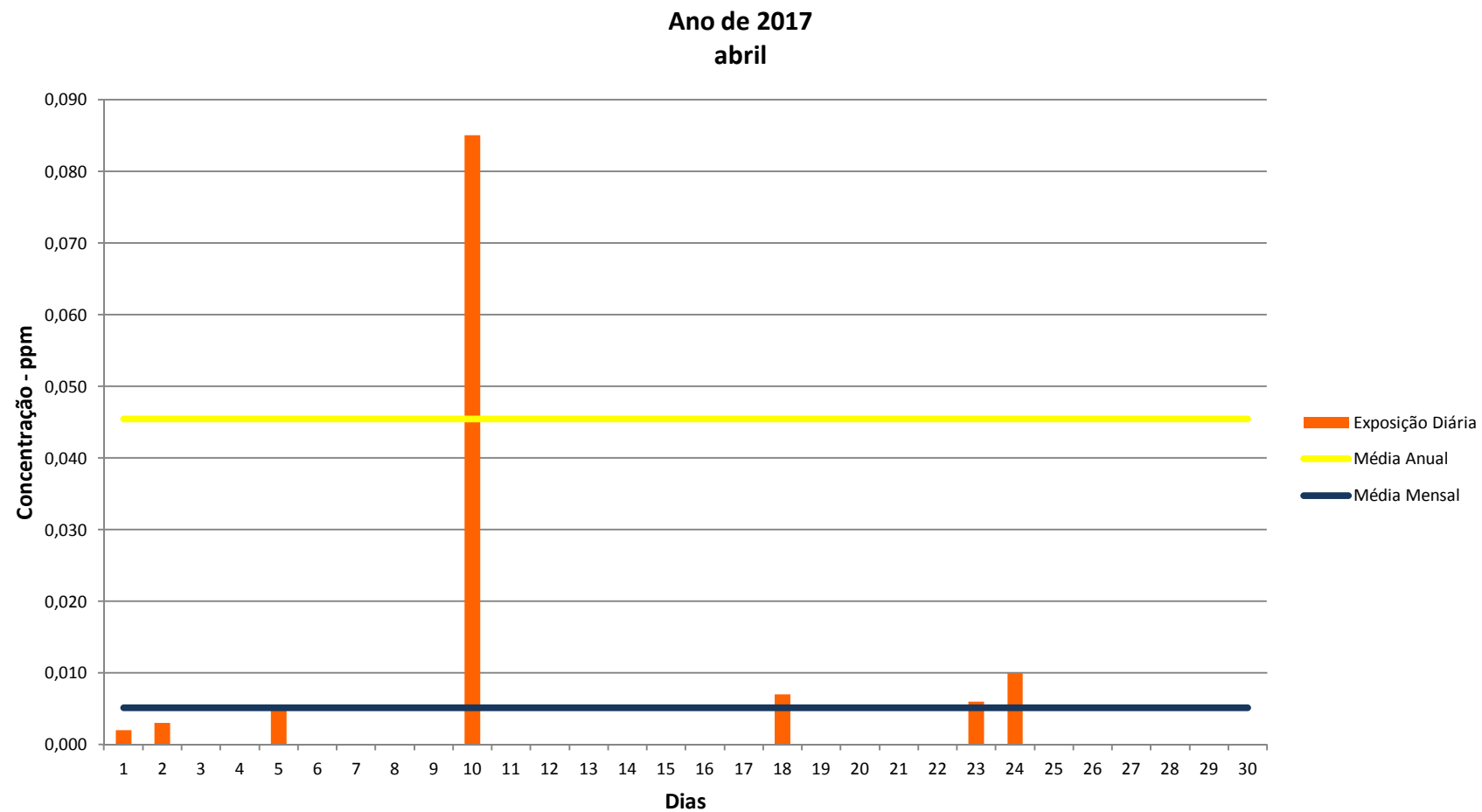




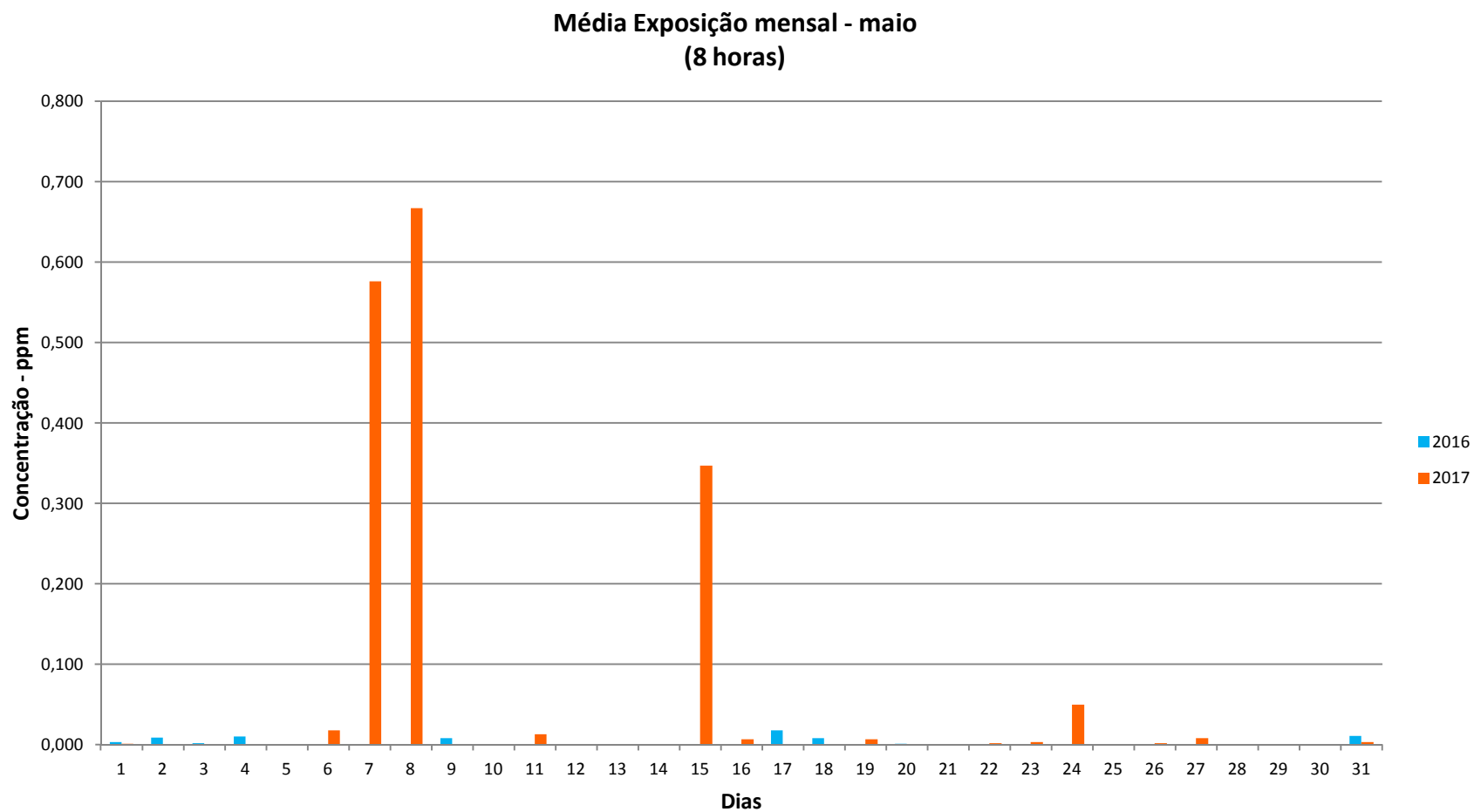


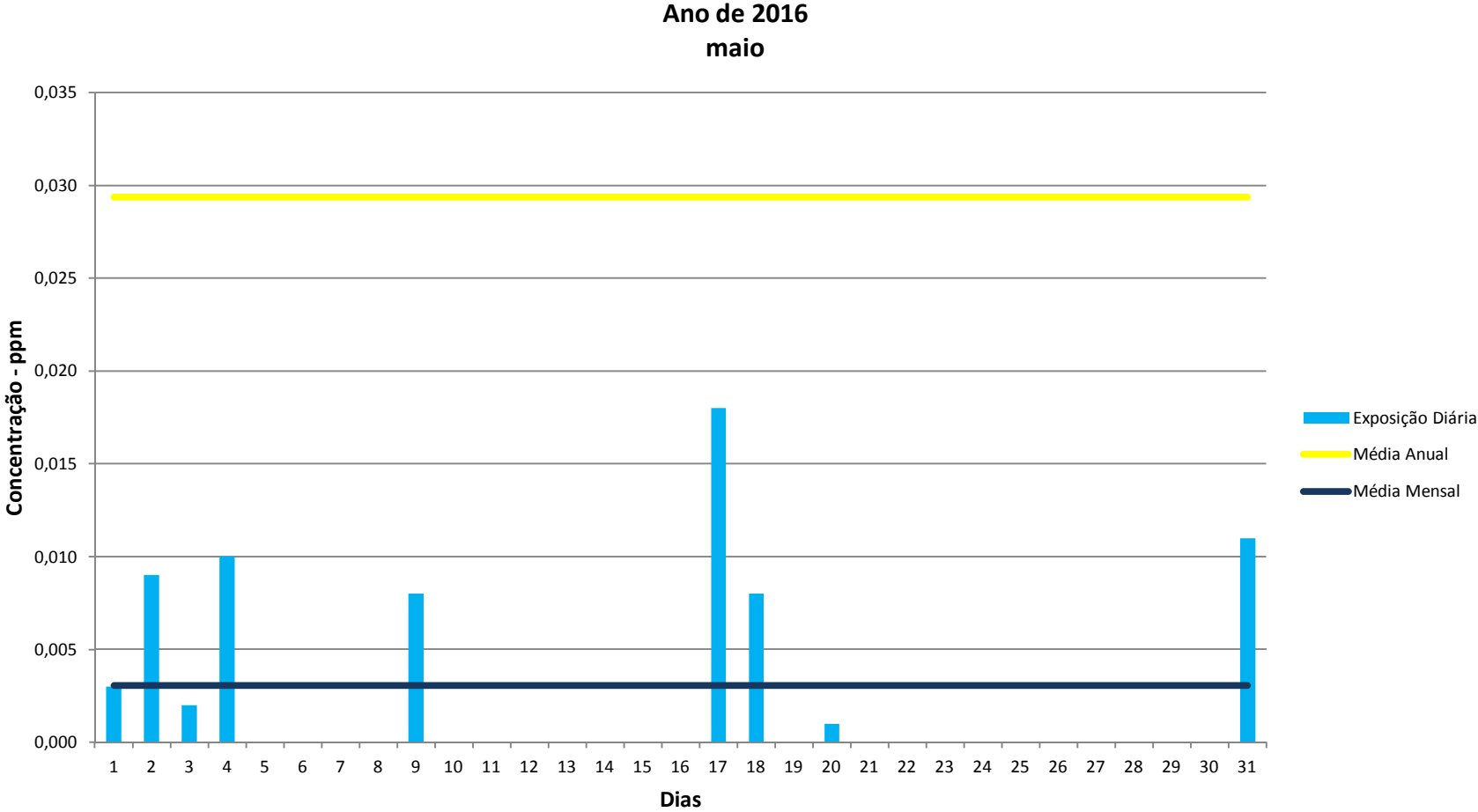


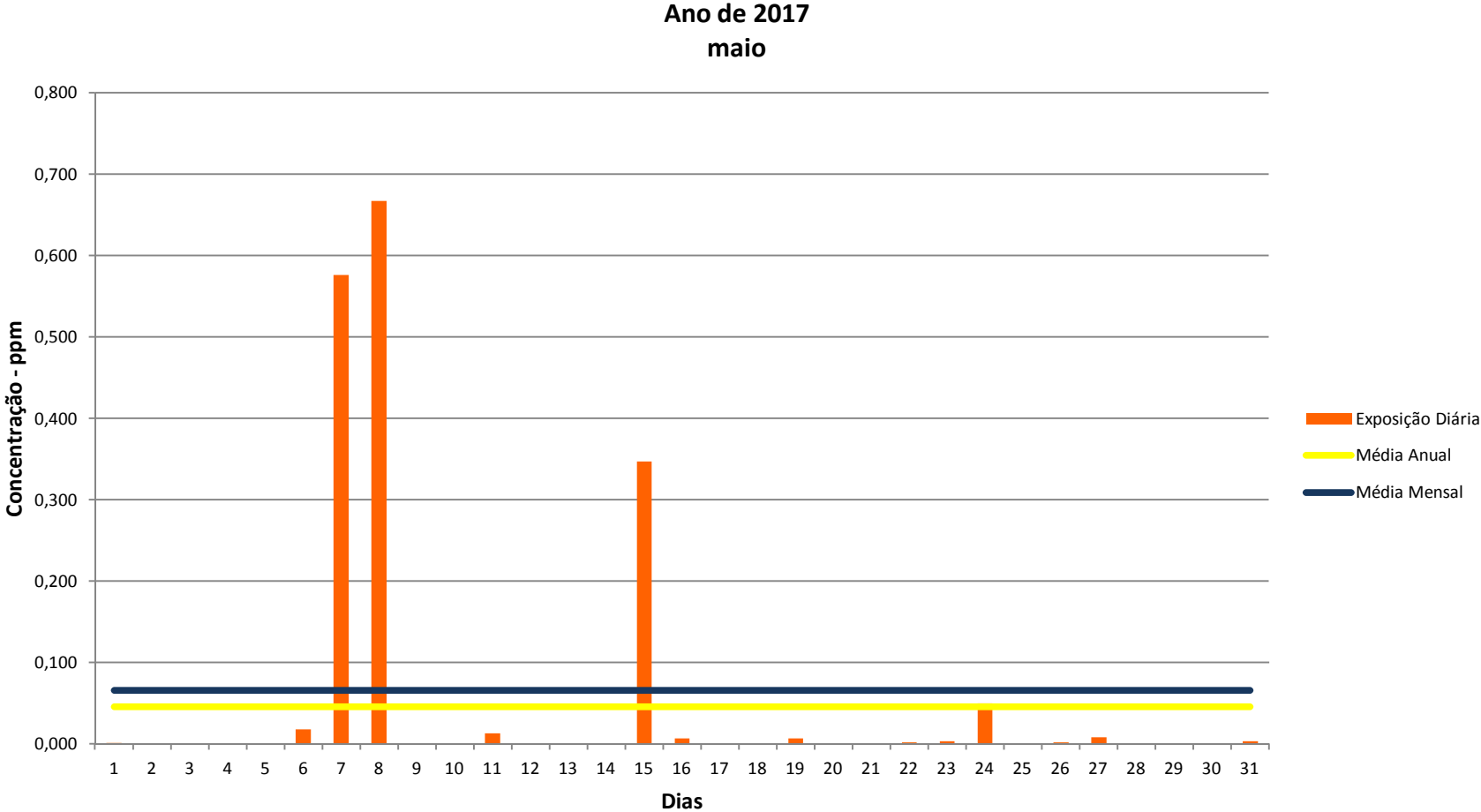


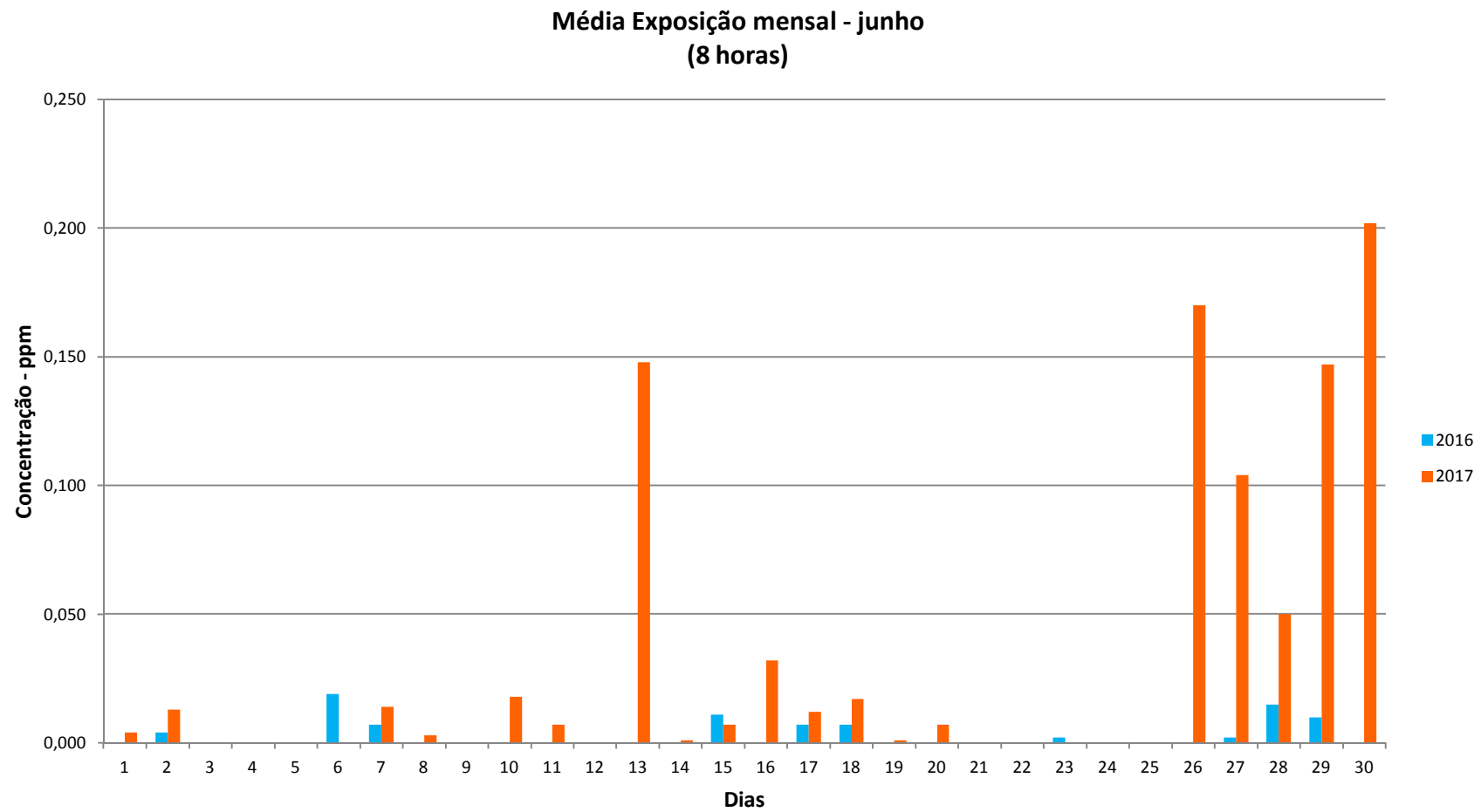


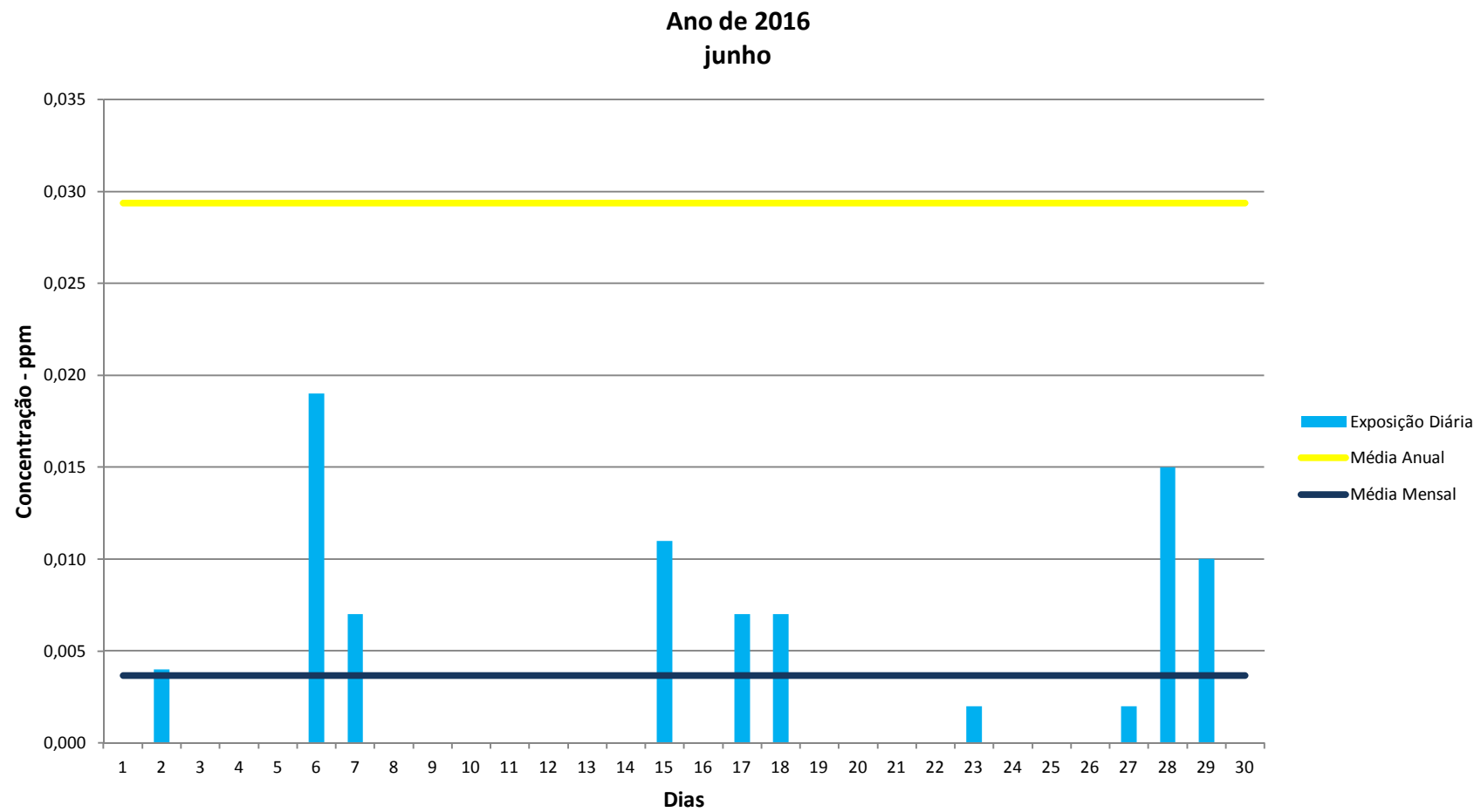


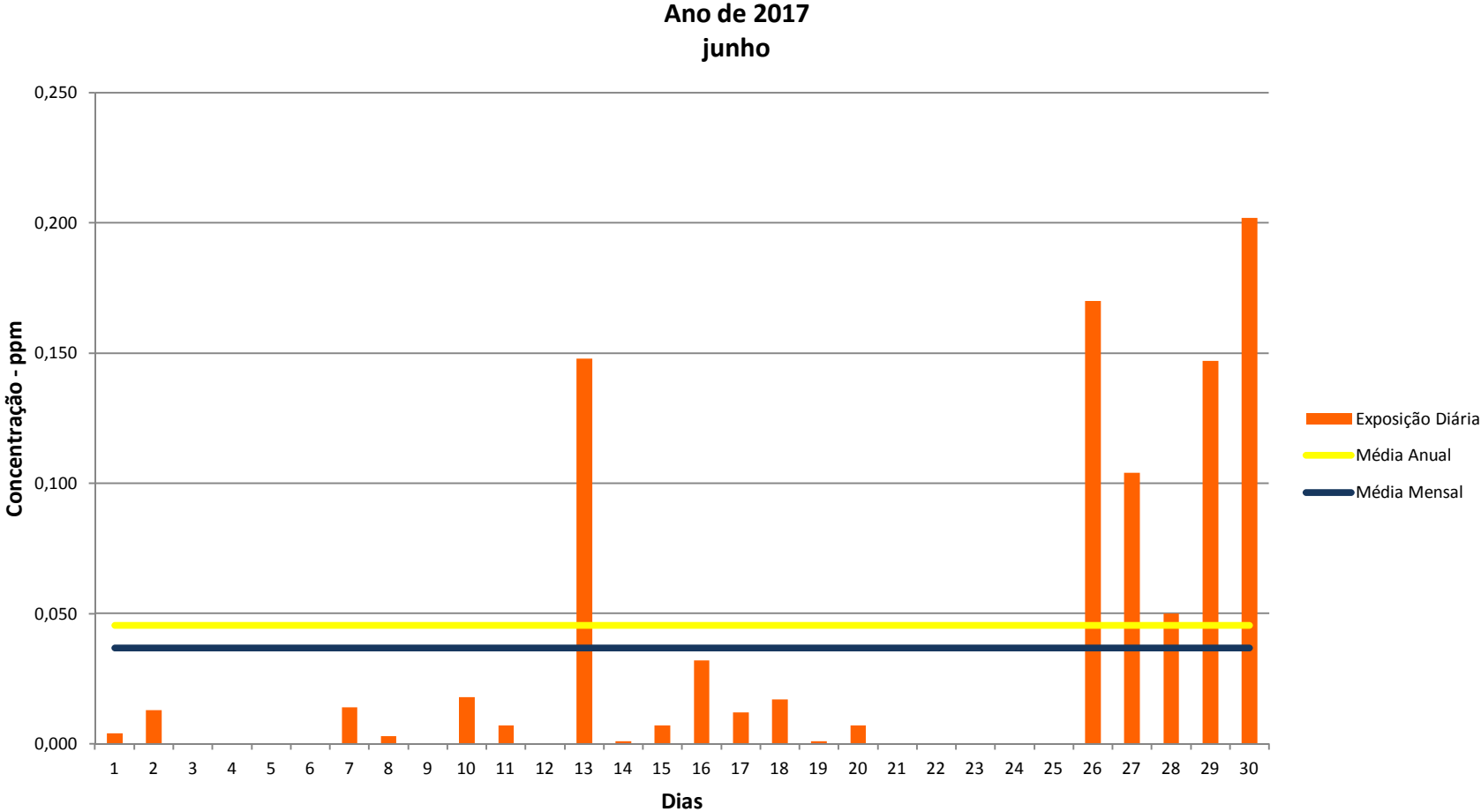


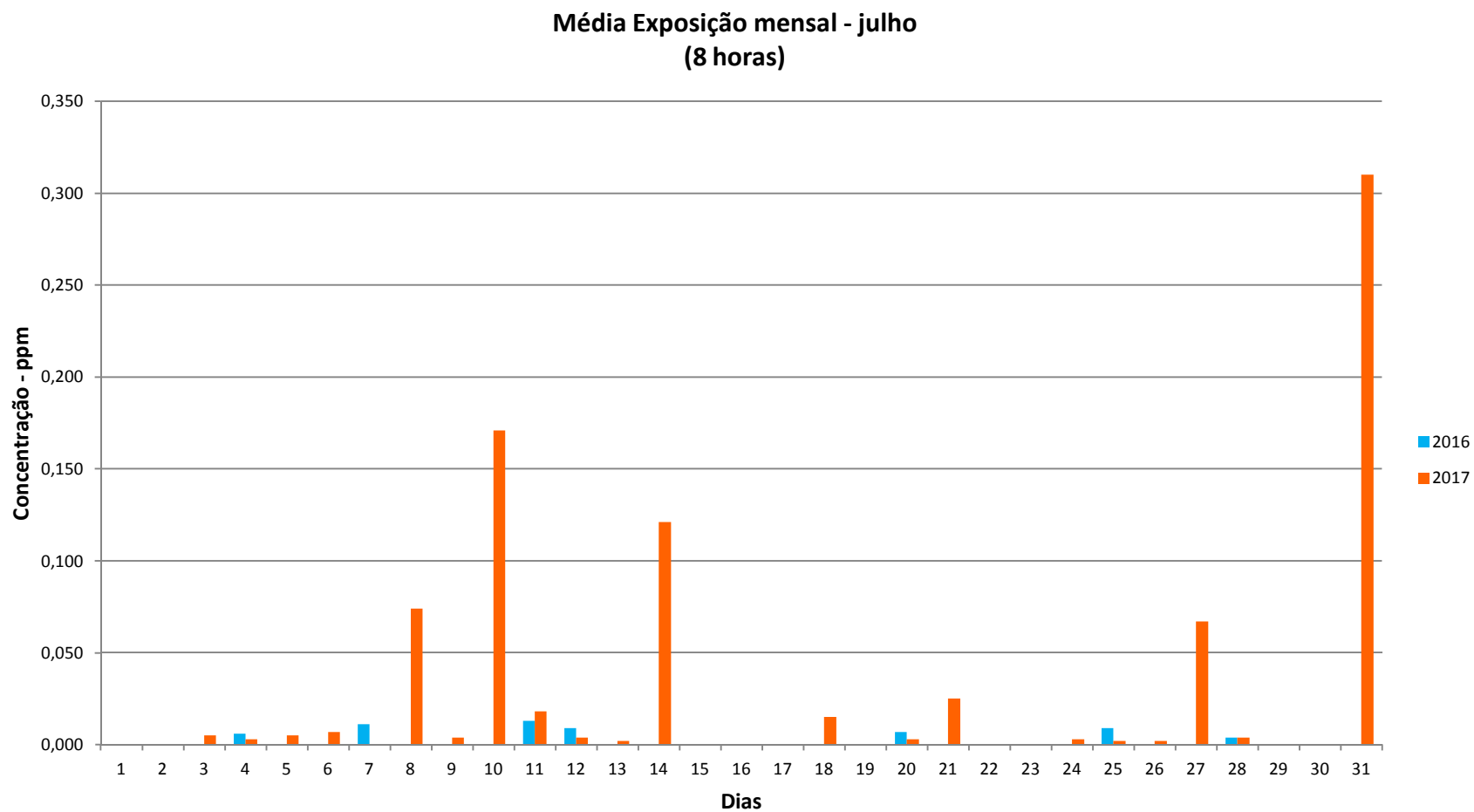


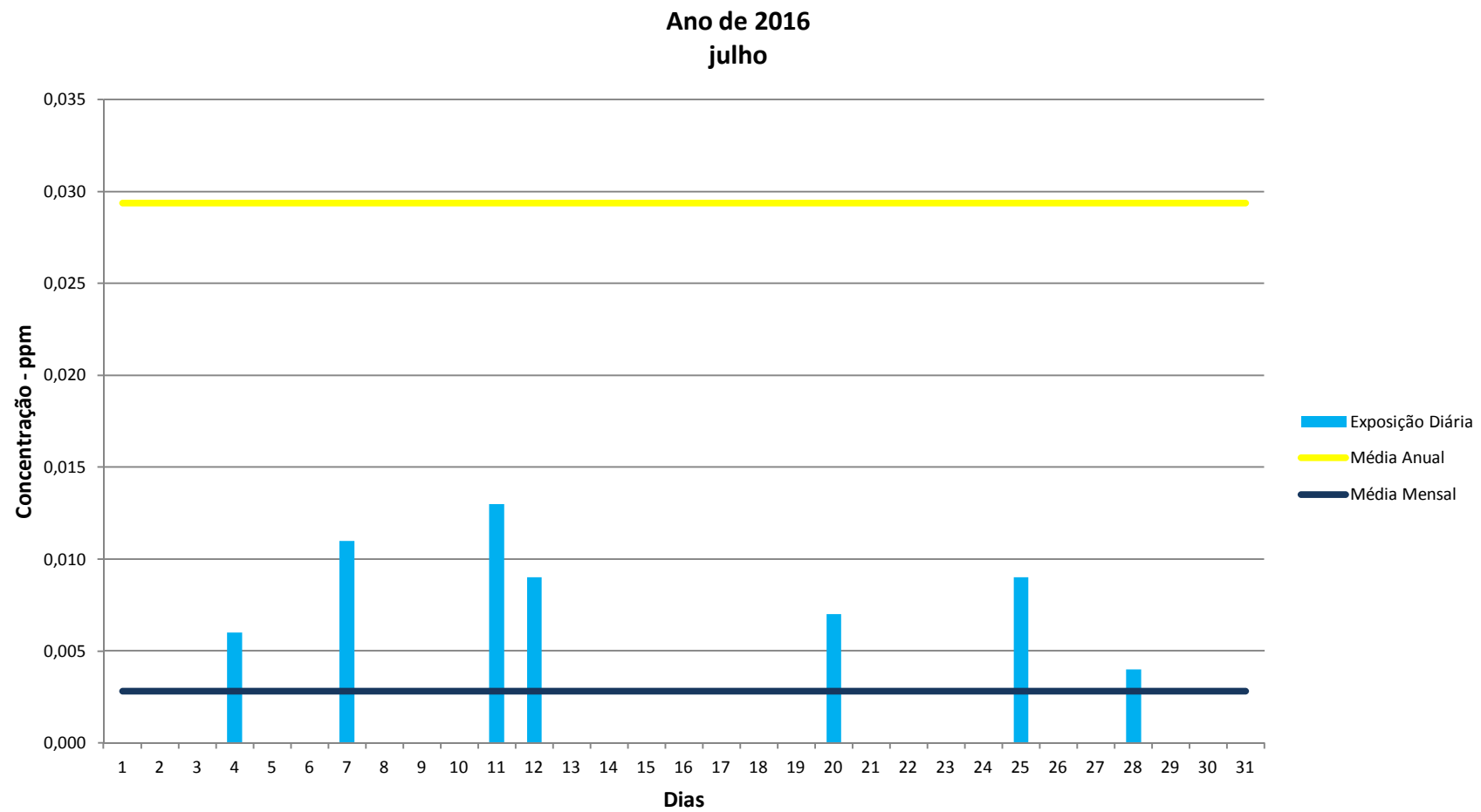




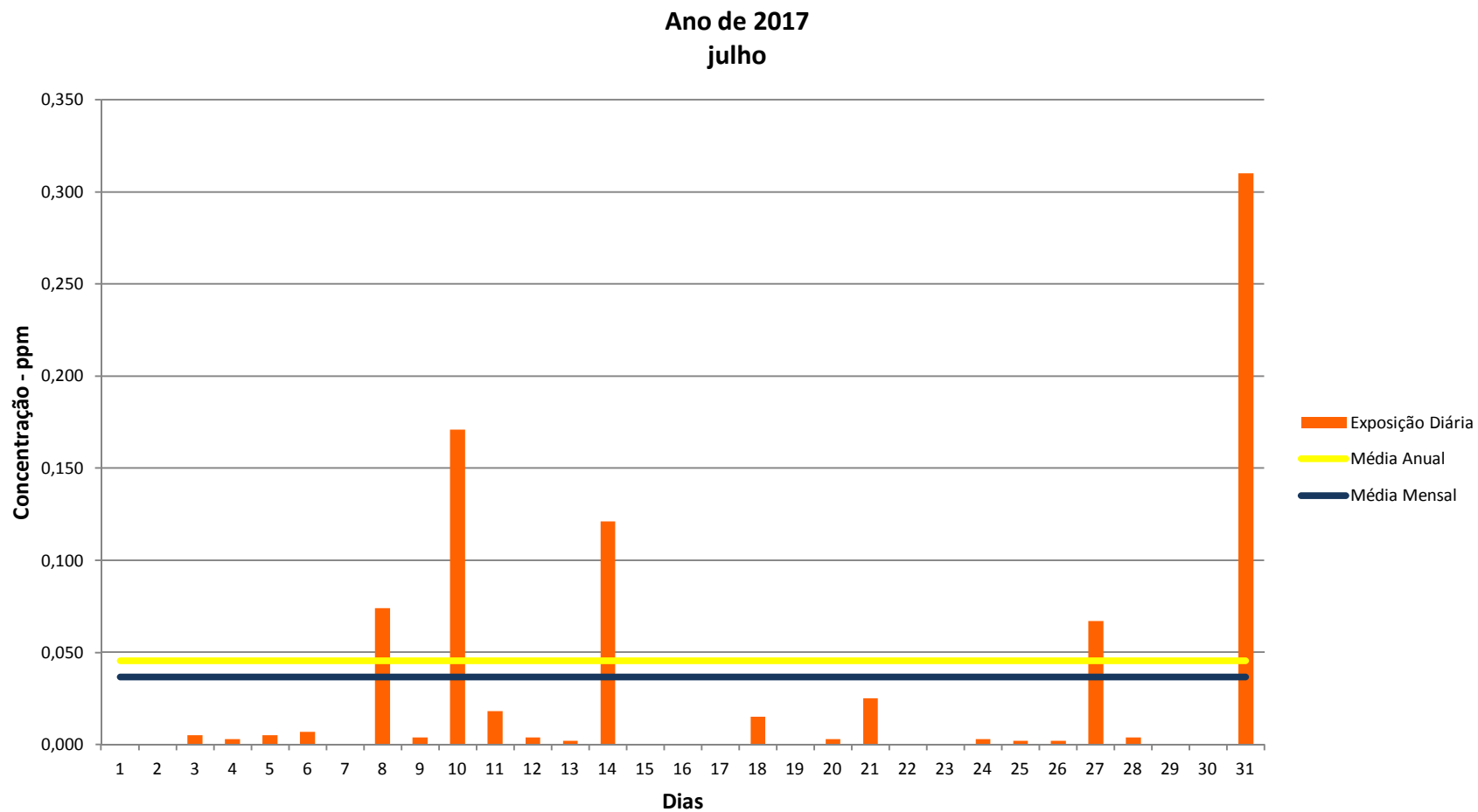


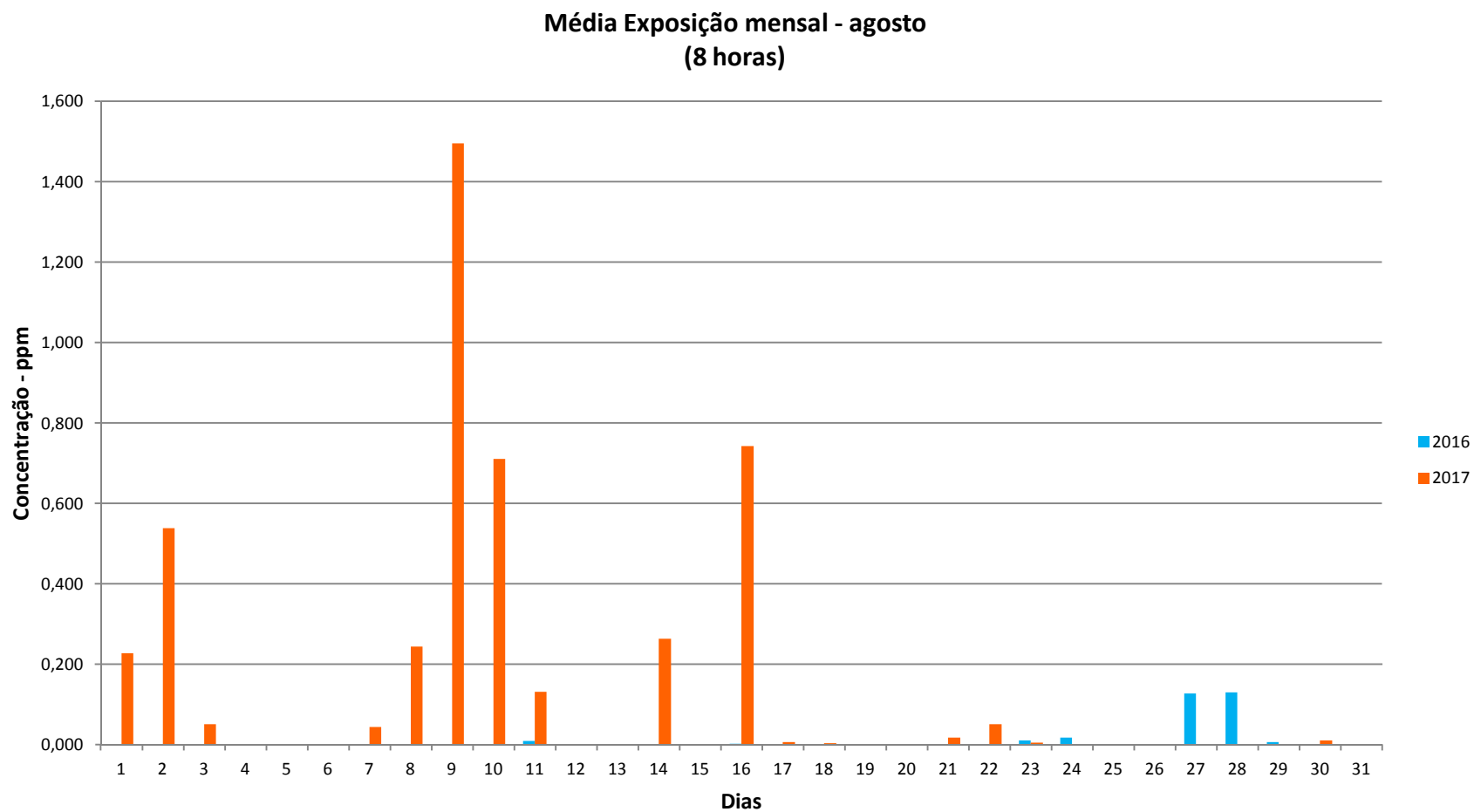


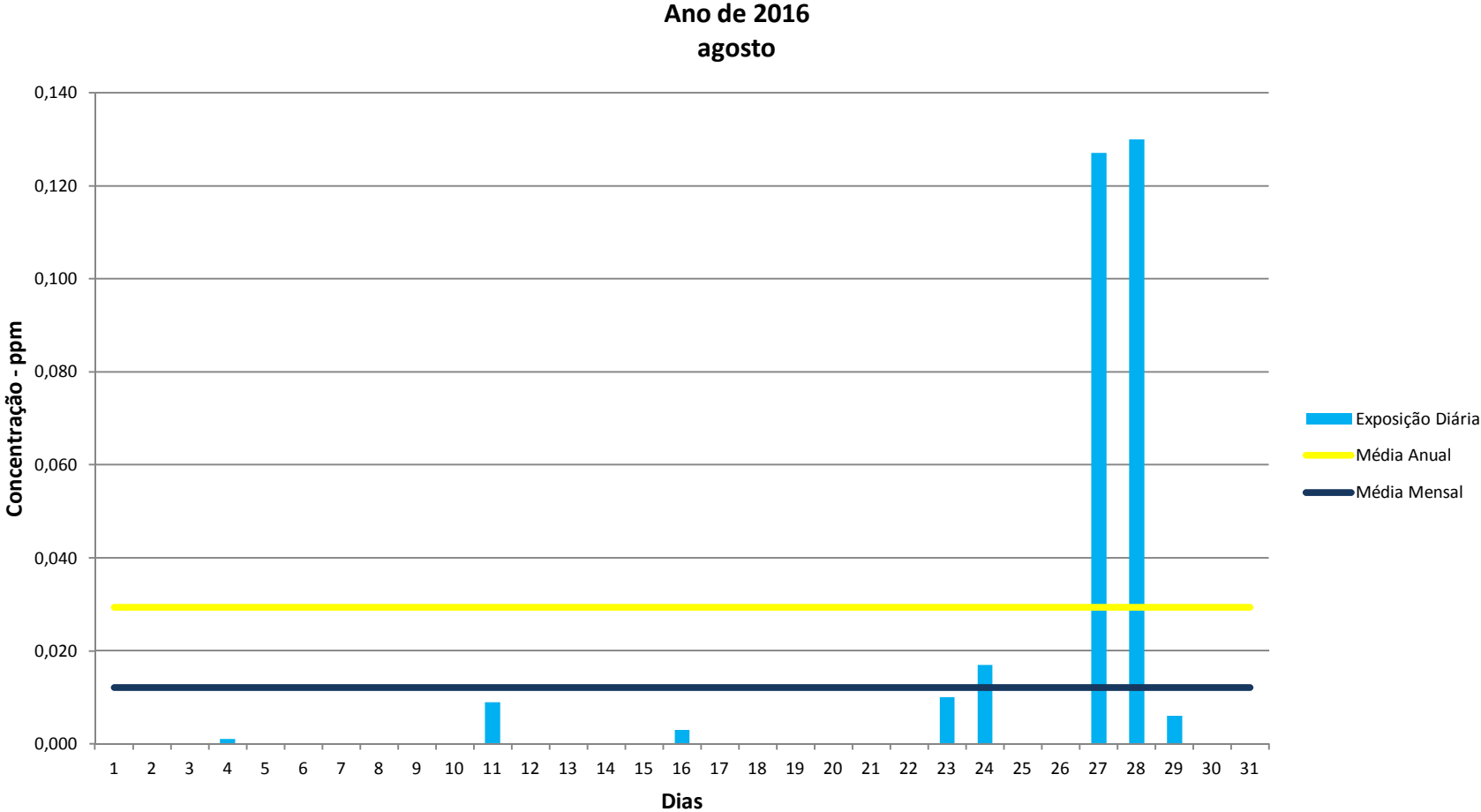


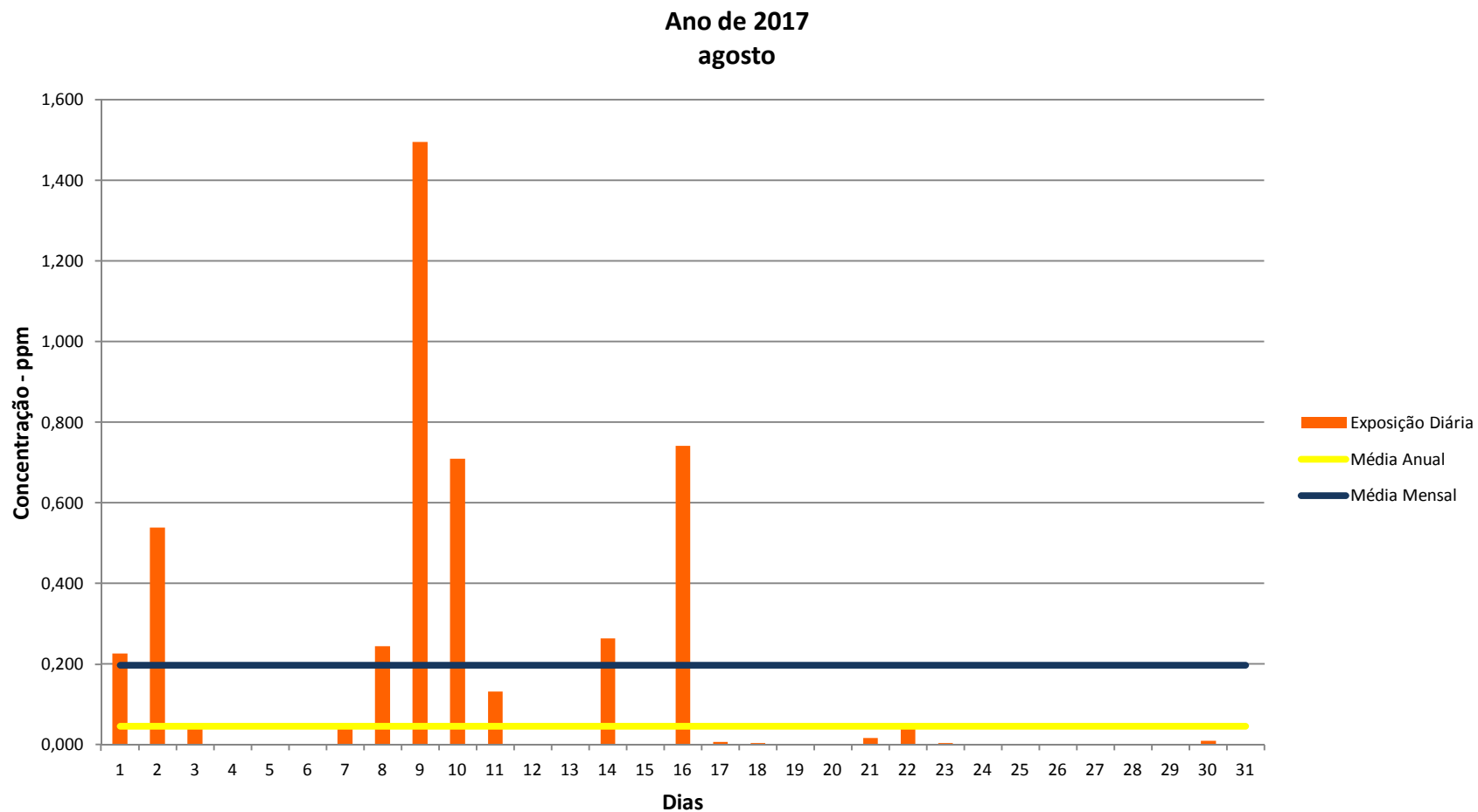


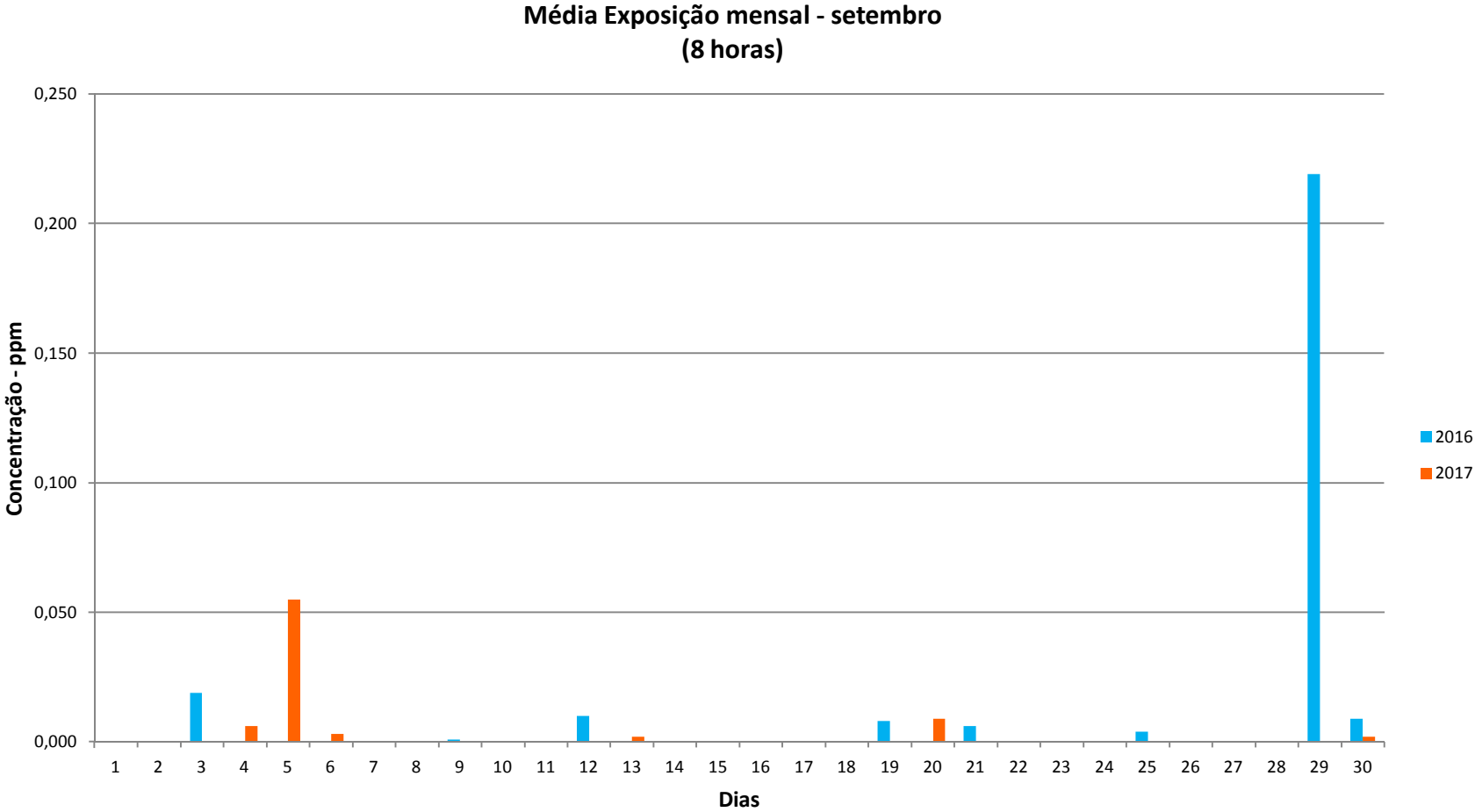


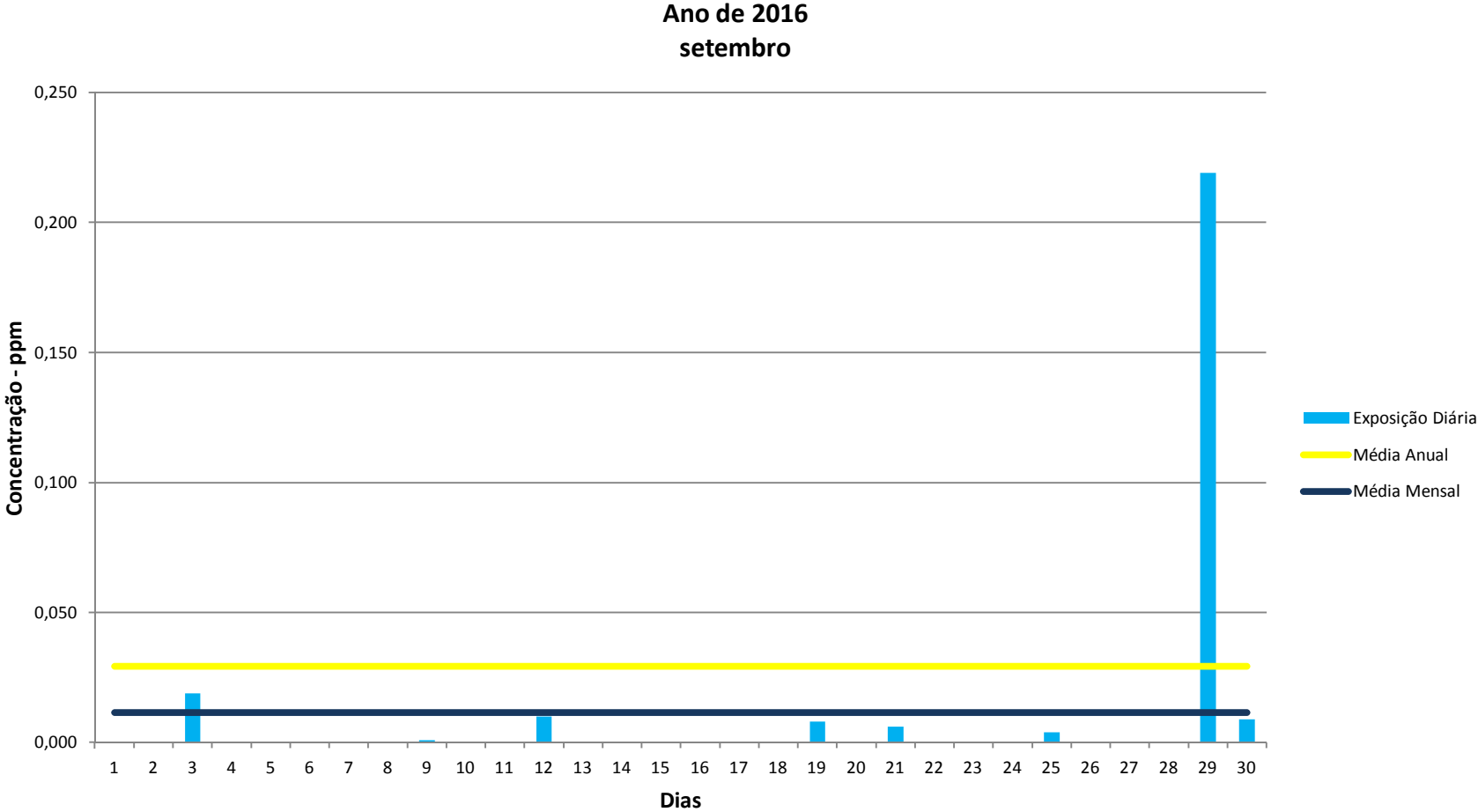


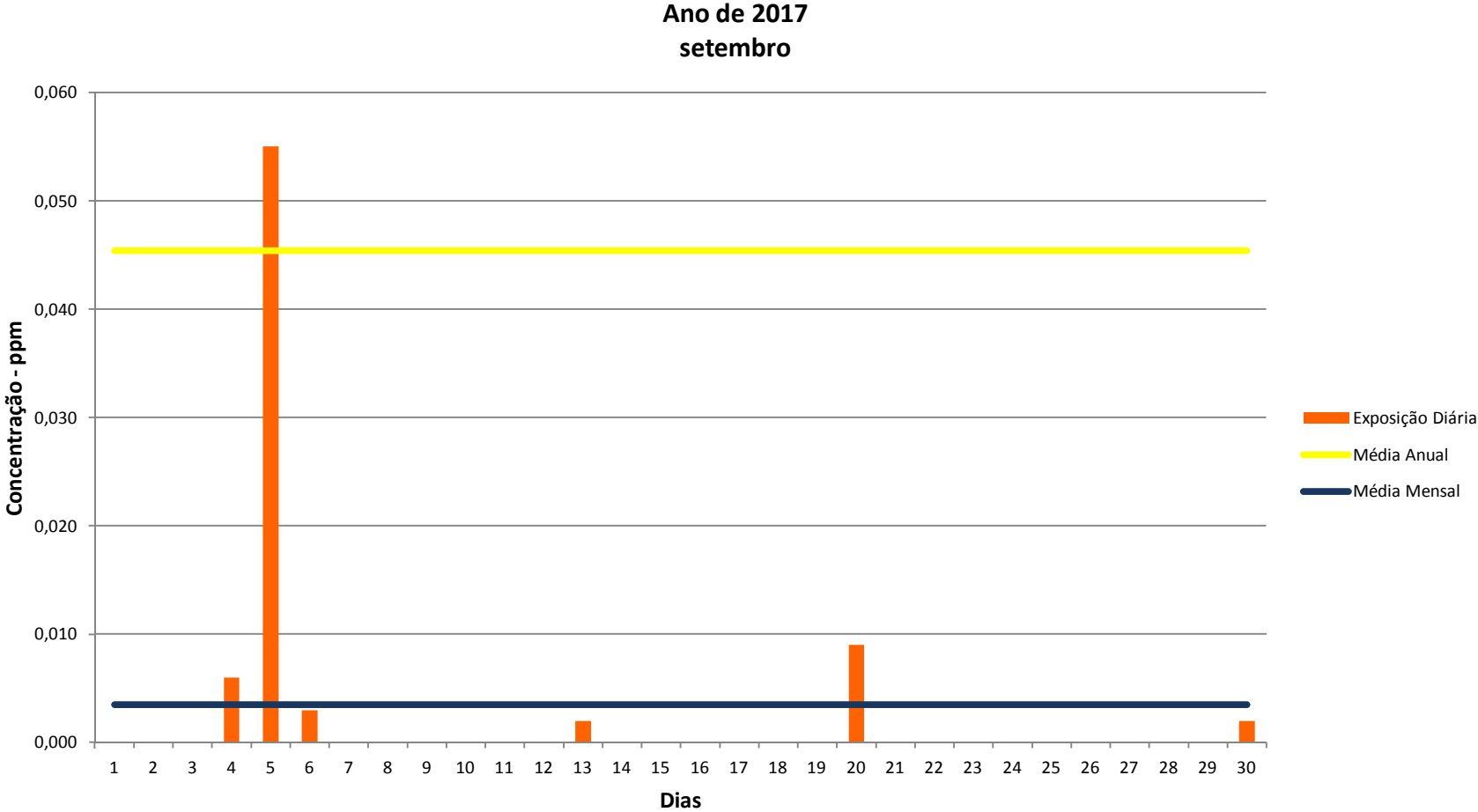


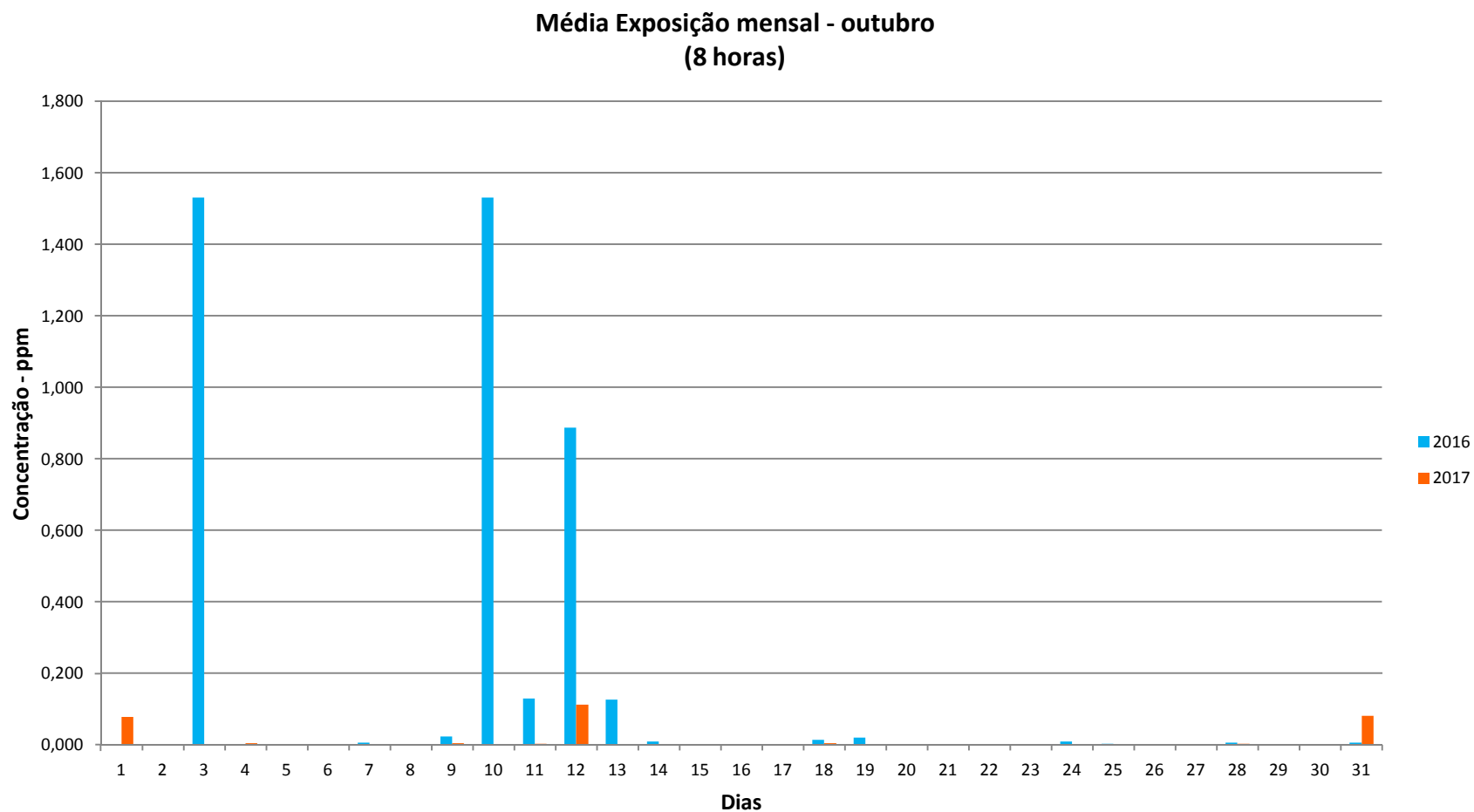




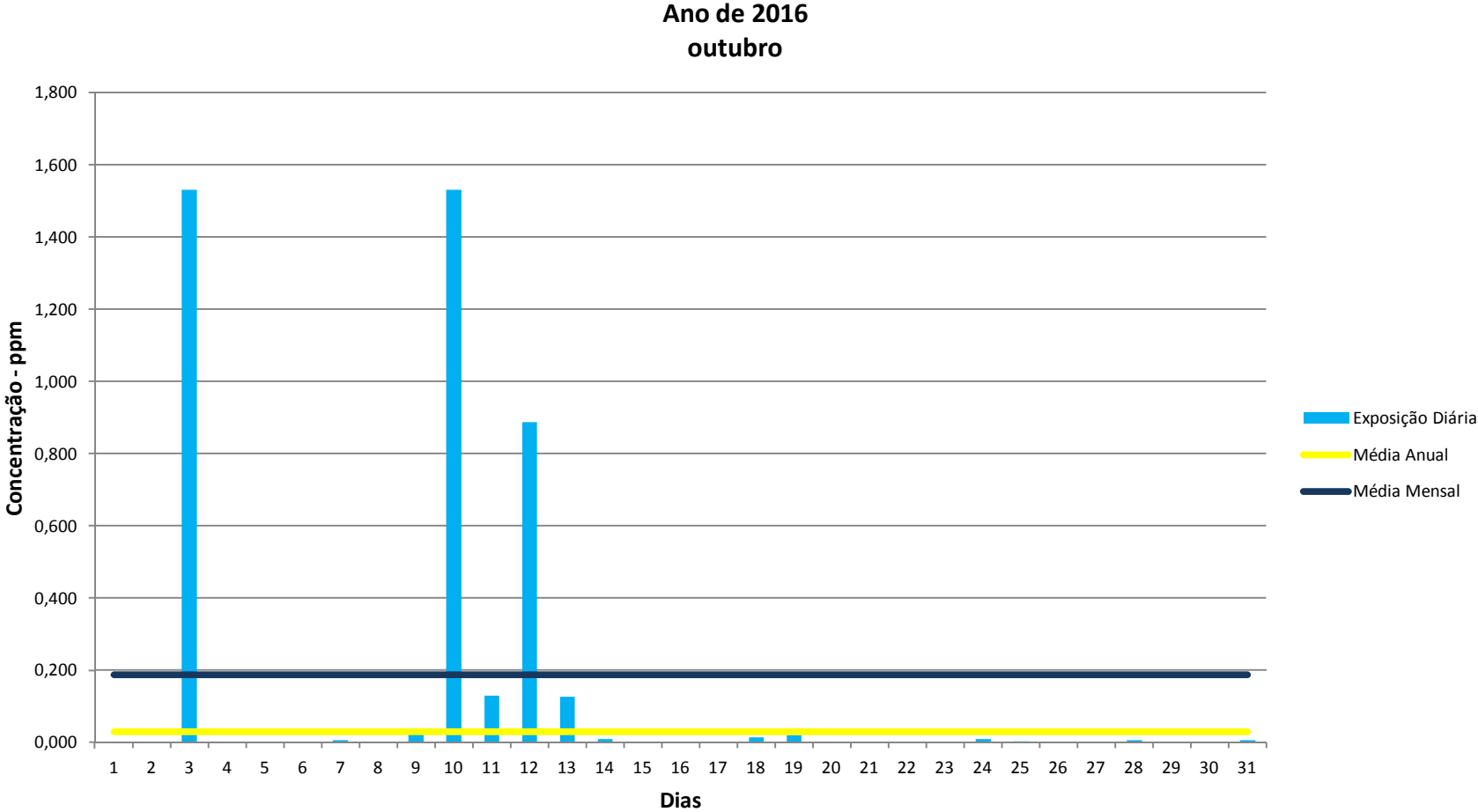


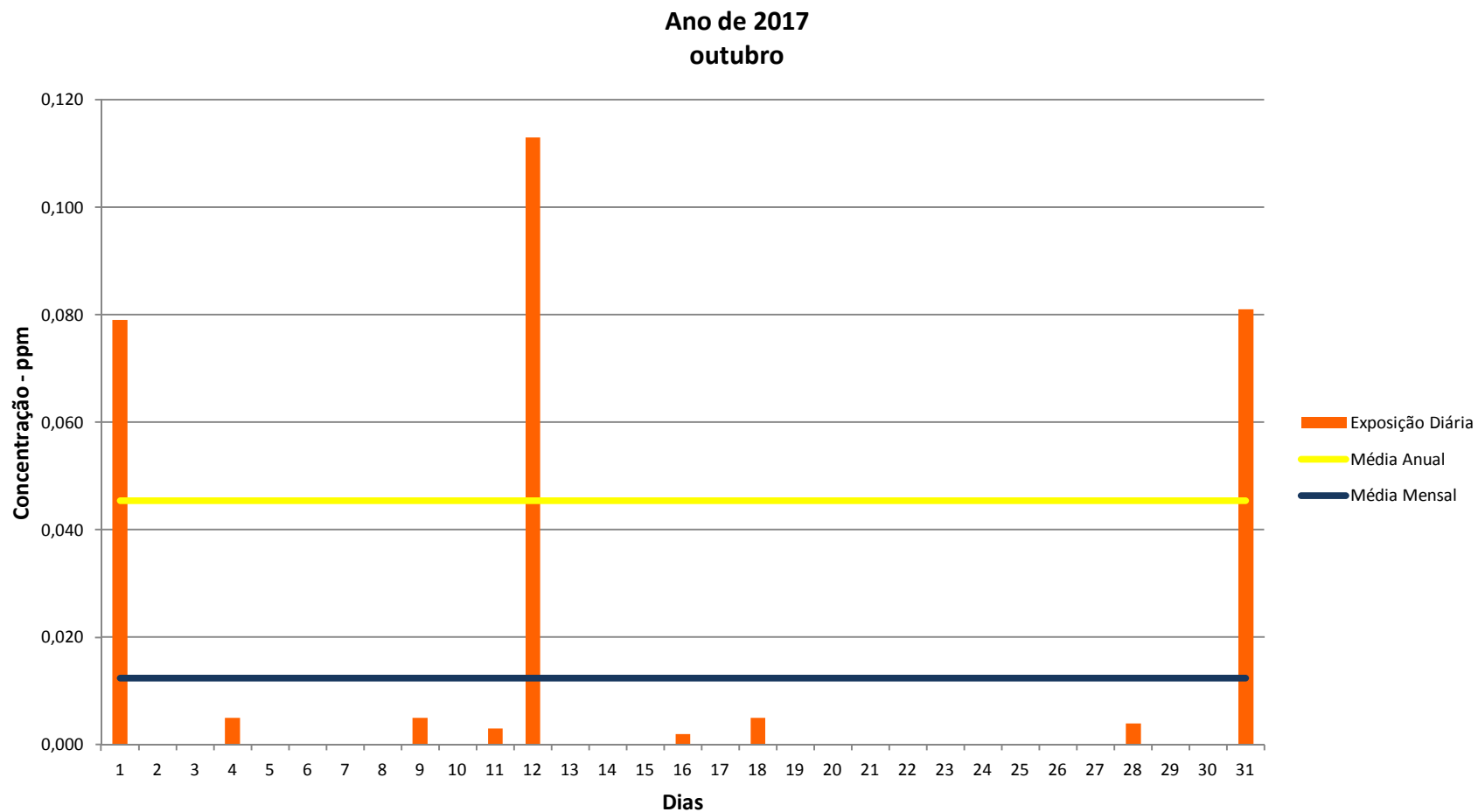


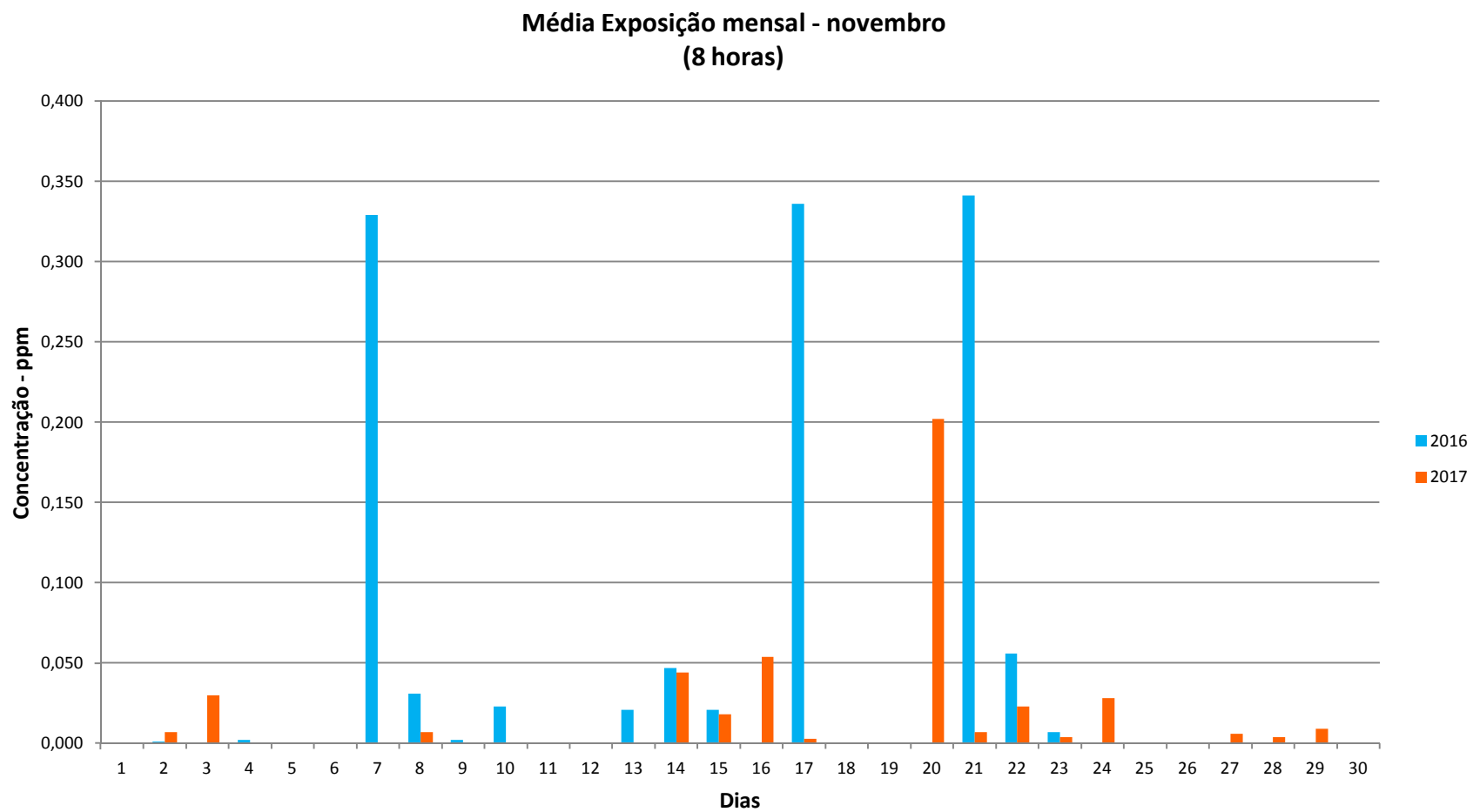


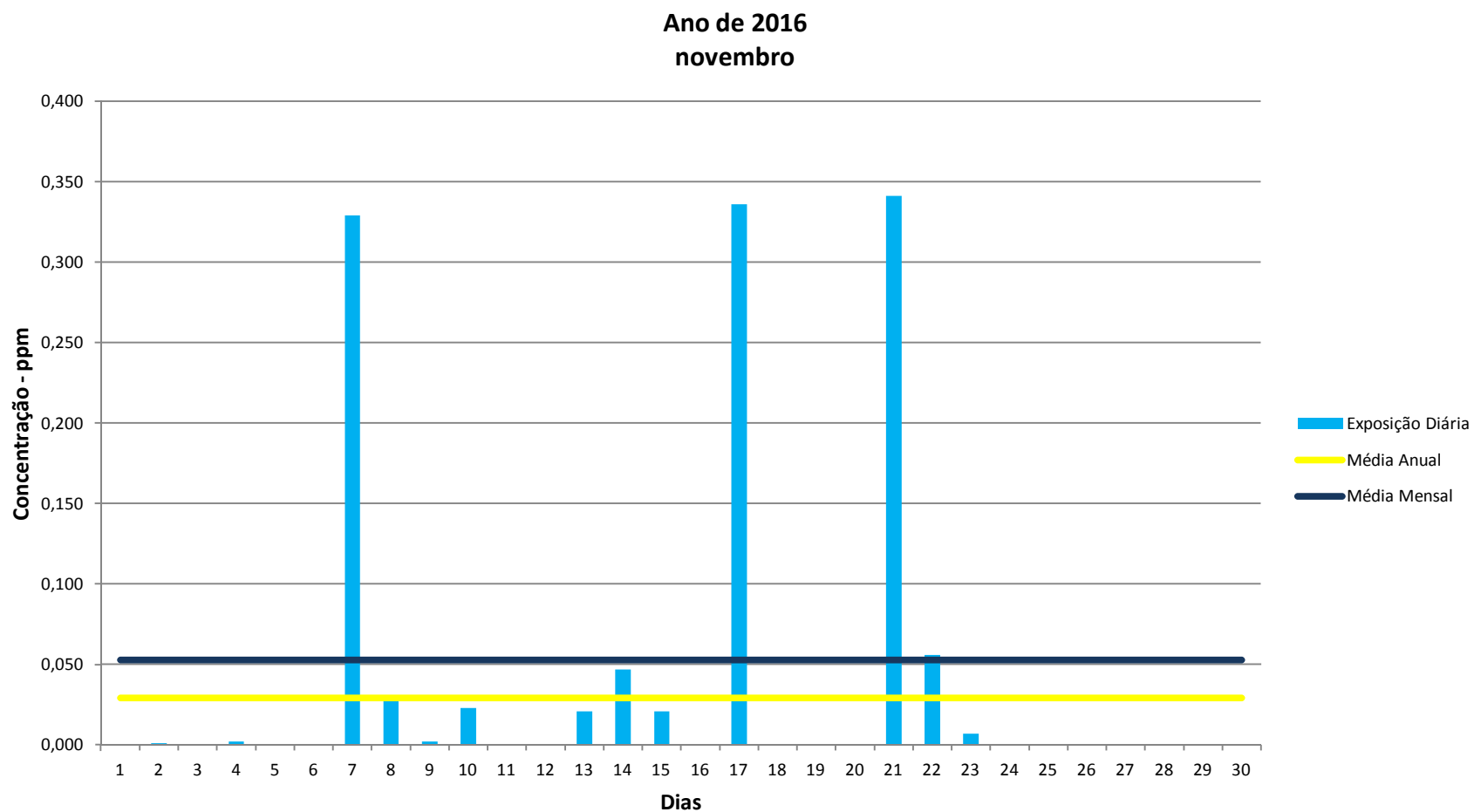


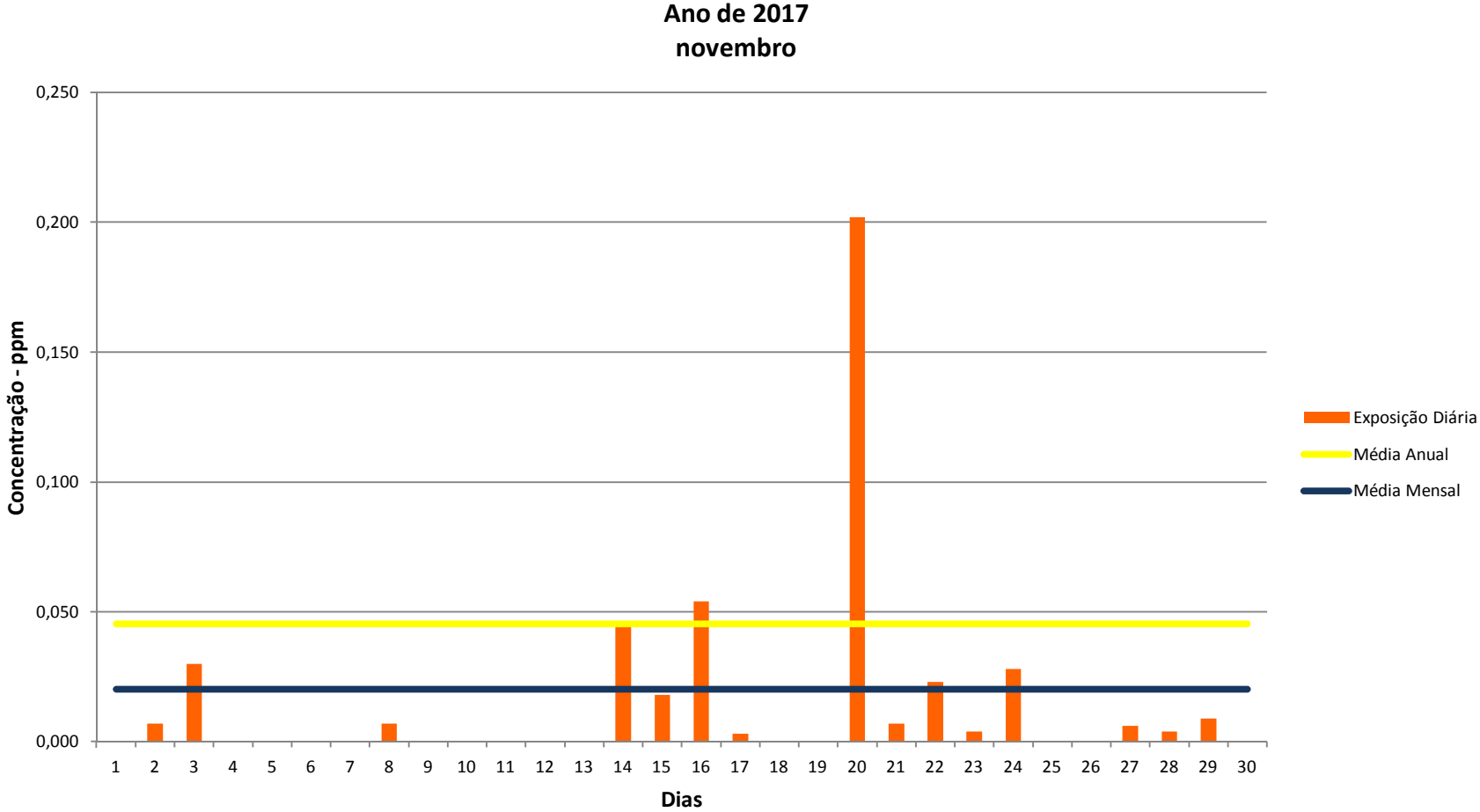


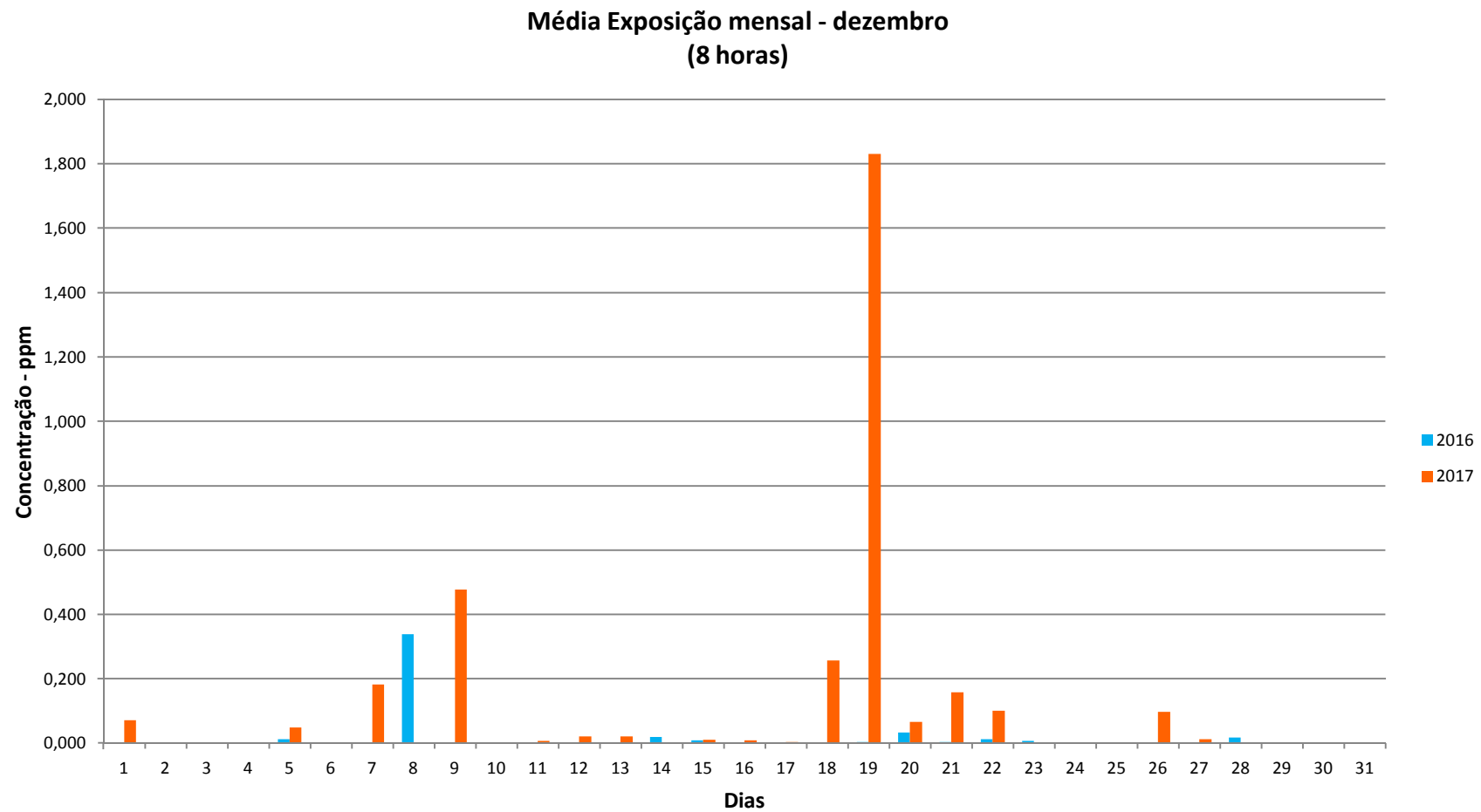


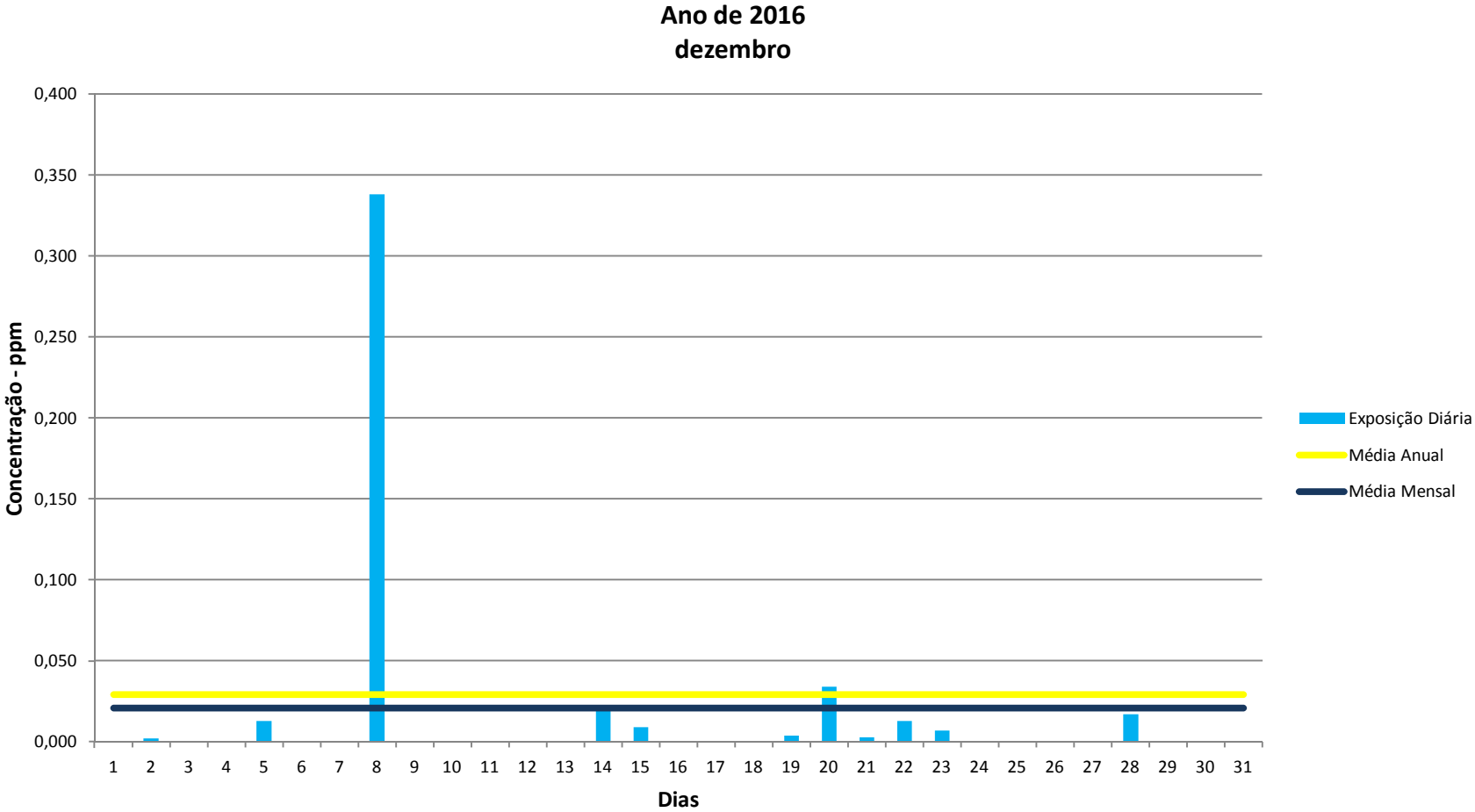


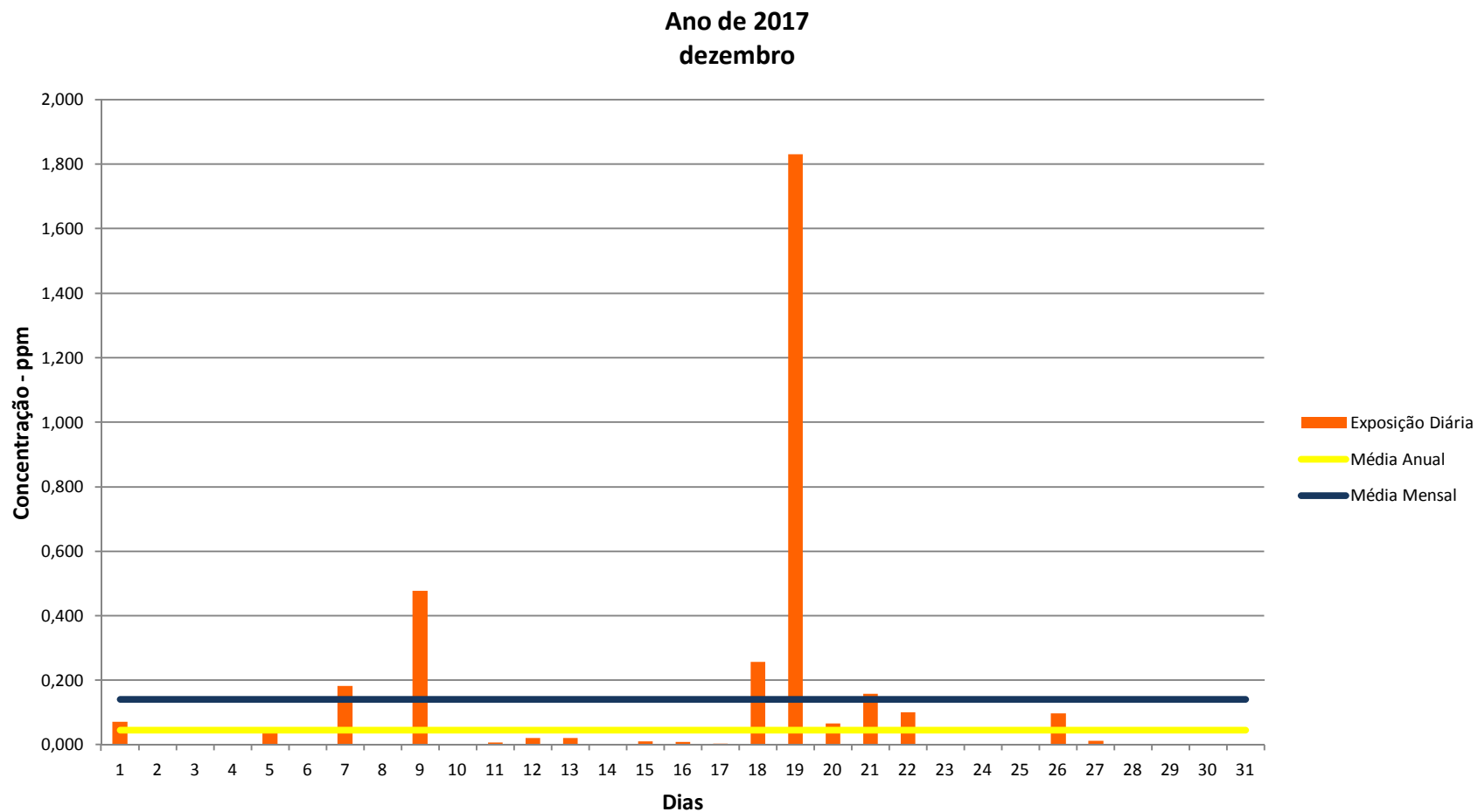















## ANEXO II ó Certificado de Calibração do Tubo de Permeação



Trace Source™ Permeation Tube									
Certificate of Calibration									
This tube was individually calibrated by gravimetric determination of weight loss at the temperature listed. The tube was held at constant temperature (+/- 0.05°C traceable to N.I.S.T.), under an inert purge for an extended period of time and its weight loss per unit time recorded.									
Customer: NORLEQ-Equipamentos e Servicos,	Type: ELSRT2W								
Customer P.O. No: ENF 1/239	Serial No.: 62842								
KIN-TEK Order No.: 142895	KIN-TEK Part No.: ELSRT2W-125.050-1002 #40								
Calibration Date: 10/31/2017	Permeating Fluid: Hydrogen sulfide								
Certification Expires: 11/22/18	K <sub>o</sub> : 0.657 MW: 34.08								
NIST Weight Set No: 822/254480									
Other: Per procedure P940127 rev.1.									
	<table><thead><tr><th>Emission Rate ng / min</th><th>Temperature °C</th></tr></thead><tbody><tr><td>131</td><td>40</td></tr><tr><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td></tr></tbody></table>	Emission Rate ng / min	Temperature °C	131	40				
Emission Rate ng / min	Temperature °C								
131	40								
Ship Date: 11/22/2017	Calibrated by:  Certification Specialist								
<b>KIN -TEK</b>  The Calibration Specialists	504 Laurel La Marque, Texas 77568 Phone: (409) 938-3627 Fax: (409) 938-3710								

### Emission Rate to Parts-Per-Million:

$$\frac{K_0 \times \text{ng/min}}{F}$$

where F is dilution flow in cc/min at S.T.P.

### Storage:

Store the tube in a closed container at **20 ° C** to extend the life of the tube. *(Do not store type EL tubes at temperatures lower than that specified.)* Prior to storage, purge the container with a dry, inert gas.

### Handling:

Always open the storage container under a chemical fume hood. Handle the tube under adequate ventilation. Do not puncture or lance. Do not expose the tube to temperatures higher than **50° C**.

KIN-TEK uses a 4 part descriptive part number.

Trace Source™ Part Number

X X X X - X X X . X X - X X X X / X X X

type of permeation tube

membrane length in centimeters

gas compound code

certification temperature in ° C  
(for disposable tubes only)

## ANEXO III ó Certificado de Calibração da Garrada Padrão





### Certificate of Analysis

Air Products PLC  
Hersham Place Technology Park  
Molesey Road  
WALTON-ON-THAMES  
Surrey  
KT12 4RZ  
UNITED KINGDOM  
Date Printed: 29 JAN 2018

Container Type: X1.72A - 1.72L Aluminum Cylinder  
Outlet Valve Connection: 5/8" - 18 UNF  
Fill Pressure @ 15 °C: 34.0 bar-g  
Fill Pressure @ 15 °C: 34.670 kg/cm<sup>2</sup>  
Contents @ 0°C, 1013 mbar: 0.056 Nm<sup>3</sup>

Material <b>312117 Mixture of Gases</b>	Mfg. Date <b>22 JAN 2018</b>	Analysis Date <b>29 JAN 2018</b>	Best if Used By <b>22 JAN 2020</b>
Batch <b>2484650</b>		Source Location <b>0925</b>	

LOWER LIMIT	UPPER LIMIT	NOMINAL VALUE	ACTUAL VALUE	UNIT	EXPANDED UNCERT.	NO REPS STD DEV	ANALYTICAL		
							PHASE	FREQ	METHOD
Methane		2.200	2.179	% mole	± 2%rel			B	Ana
Carbon Monoxide		100.0	99.9	ppm mo	± 2%rel			B	Ana
Hydrogen Sulfide		25.0	25.2	ppm mo	± 5%rel			B	Ana
Oxygen		18.00	17.94	% mole	± 2%rel			B	Ana
Nitrogen			79.9	% mole	± 2%rel			B	Ana

This certificate is issued electronically and is valid without a signature.

#### REMARKS:

Analytic Freq : I = Individual analysis, B = Batch analysis, C = Calculated value, S = Source.  
The suffix (m) in the Unit of Measure refers to mass.

The expanded uncertainty has been calculated with a coverage factor k=2.

This certificate is produced in accordance with ISO 6141.  
The results shown above are traceable to national or international standards through a rigorous preparation system in which International Reference Materials, ISO 6142 and ISO 6143 are used.

To obtain details about the applicable traceability, please contact us.

Do not use below a pressure of 3 bar (excluding product supplied at less than 10 bar).  
Maintain storage and use temperature between -10 and 50 °C.





## ANEXO IV ó Modelo de Consentimento Informado



